

# **Análise da Eficiência de um Processo Industrial**

*Mário André de Magalhães e Silva*

**Dissertação de Mestrado**

Orientador na FEUP: Prof. Armando Leitão



**Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica**

2015-07-01



*Aos meus Pais*

## Resumo

O presente projeto desenvolveu-se em parceria com a Amorim&Irmãos, na unidade Industrial de Lamas, com o intuito de caracterizar um processo industrial, o ROSA Evolution, bem como analisar a sua eficiência em cenários diversos.

Este processo industrial promove a extração de um composto, 2,4,6 Tricloroanisol (TCA), que degrada a percepção sensorial da cortiça e consequentemente, do vinho.

Começou-se por identificar quais eram realmente as condições mecânicas que se esperavam do equipamento. Posteriormente, foi realizando um levantamento de todas as causas identificadas no decorrer do projeto, que pudessem de alguma forma influenciar os resultados de reduções de TCA.

Os dados históricos das eficiências dos equipamentos foram recolhidos e tratados estatisticamente, de forma a perceber qual seria a distribuição dos resultados numa perspetiva global, individualizada por equipamento e particularizada à semana.

Fez-se um estudo mecânico ao ROSA Evolution, onde foram reveladas algumas debilidades relativas a um deficiente dimensionamento das condutas de extração. Paralelamente a esta situação, verificou-se uma elevada heterogeneidade das condições no interior do equipamento, que inviabilizam a permanência das rolhas a condições de temperatura entre os 60°C e os 70°C durante o tempo do processo.

Analisaram-se fatores como: ajuste dos Set Points do processo, humidade relativa das rolhas antes do processo, classe e calibre das rolhas do processo. Esta abordagem tornou-se, no entanto, infrutífera por se verificar uma variabilidade elevada nos resultados que dificultaram a tomada de conclusões.

O estudo do procedimento de quantificação do TCA presente nas rolhas revelou alguns focos de potencial variabilidade de resultados. Foram estabelecidos ensaios de repetição de cromatografias a macerações de rolhas contaminadas que resultaram em diferenças da 1ª para a 2ª análise de TCA 68,2%, em média.

Numa fase final do projeto, foram tomadas algumas medidas para melhorar as condições mecânicas do ROSA Evolution, nomeadamente a instalação de novas condutas de extração devidamente dimensionadas e da introdução de 8 ventiladores distribuídos pelo interior do equipamento, tendo em vista a homogeneização das condições de temperatura e humidade.

Foram tomadas iniciativas com apoio de entidades externas, no sentido de melhorar e estabelecer procedimentos laboratoriais e de análise cromatográfica que permitam obter menores erros na quantificação do TCA, como foi percecionado nos resultados de eficiência das rolhas que não foram submetidas ao ROSA Evolution tendo, no entanto, tido resultados de redução da contaminação consideráveis.

Para melhorar a eficiência de extração do TCA das rolhas de cortiça natural, iniciaram-se vários projetos, ligados não só à análise da eficiência do ROSA Evolution, mas também ao desenvolvimento de um novo processo. Este procedimento, para além de facilitar a volatilização do composto contaminante das rolhas, irá potenciar um fenómeno de libertação de tensões superficiais da rolha, que permitirá aumentar a temperatura de operação do ROSA Evolution, sem provocar deformação nas rolhas.

## Abstract

The present project was developed with cooperation of the company Amorim & Irmãos, at its industrial unit of Lamas, having as purpose the evaluation of an industrial process, the ROSA Evolution, and analyze its efficiency in different scenarios.

This industrial process promotes the extraction of an undesirable compound, the 2,4,6-Trichloroanisole, that damages the sensorial perception of the cork and consequently of the wine.

The project began with the identification of the mechanical features that really were expected from the equipment. Subsequently, a survey was conducted in order to identify all the causes which could, somehow, have influence on the results of TCA reductions.

Historical data of the equipment efficiencies were collected and processed statistically, in order to understand what would be the distribution of the results, in a global perspective, individualized by equipment and particularized by week.

A mechanical study done to the ROSA Evolution revealed some weaknesses related to an improper design of extraction pipes. At the same time, besides this situation, there is a high heterogeneity of the conditions inside the machine, so that the permanence of the stoppers at temperature between 60°C and 70°C during the whole process time was not achieved as expected.

Features like adjustment of Set Points of process, stoppers relative humidity before the process, class and caliber of the stoppers were analysed. This approach was, however, not as successful as expected because of the high variability found in the results.

The analysis of quantitation TCA procedure in cork revealed some potential points of variability of the final results. Repeated chromatography tests were established to macerations of contaminated stoppers that resulted in results differences, from 1st to 2nd analysis, of 68.2%, on average, of TCA.

In a final phase of the project, some measures were taken to improve the mechanical conditions of the ROSA Evolution, including the installation of new extraction ducts properly sized and also the introducing of 8 new vent pipes distributed along the machine, in order to achieve better homogenization of temperature and humidity conditions inside the machine, during the process.

With support of external entities some procedures have been taken in order to improve and establish laboratory and chromatographic analysis procedures to reduce the errors in the quantification of TCA, as it was found on the efficiency results of stoppers that were not subject to ROSA Evolution, however showing considerable reduction of the contamination.

To improve TCA extraction efficiency of natural cork stoppers, several projects were started, related not only to the analysis of ROSA Evolution efficiency but also to the development of a new extraction process. This new procedure, will facilitate the volatilization of the contaminant compounds of the stoppers and also enhances the phenomenon of releasing the surface tensions of the cork, which will allow the increasing of the process temperature of the ROSA Evolution, without causing stoppers deformation.

## Agradecimentos

Dirijo o meu agradecimento especial à Engenheira Diana Dias, pela oportunidade, acompanhamento, integração e partilha de experiência ao longo do projeto. Ao Professor Armando Leitão, pelo acompanhamento e preocupação demonstrada durante este período.

Aos colaboradores da Amorim&Irmãos, que contribuíram diretamente para a execução do projeto, nomeadamente o Engenheiro Tiago Pinho e o Engenheiro Ricardo Soares. Aos restantes colaboradores dos departamentos de Gestão de Produção, Engenharia do Processo e Manutenção que, de alguma forma, contribuíram para a minha integração na empresa e facilitaram a realização de tarefas ligados ao projeto.

Aos amigos que me acompanharam nos últimos anos e em muito contribuíram para o meu bem estar. Ao Sarilho, Luísa, Ivo, Inácio, Diogo e Ana pela amizade, diversão e apoio que me proporcionaram ao longo desta etapa.

Agradeço ainda ao Gonçalo pela ajuda durante o projeto em alguns assuntos específicos e pela companhia durante os anos anteriores, na preparação dos exames. À Rita, por ser o meu principal suporte, pela paciência, carinho e companheirismo.

Finalmente, agradecer à minha irmã, por nunca me negar apoio, pela preocupação e pela amizade incondicional. Aos meus Pais, pelo interesse, carinho, constante preocupação, ensinamentos e sobretudo, por nunca me ter faltado nada.

# Índice de Conteúdos

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. CORTICEIRA AMORIM, S.G.P.S., S.A. ....	1
1.2. UNIDADE DE NEGÓCIO ROLHAS E UNIDADE INDUSTRIAL DE LAMAS .....	2
1.3. OBJETIVOS DO PROJETO.....	2
1.4. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	3
<b>2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO.....</b>	<b>4</b>
2.1 CORTIÇA.....	4
2.2 2,4,6-TRICLOROANISOL .....	5
2.3 TÉCNICAS DE QUANTIFICAÇÃO DE TCA .....	6
2.4 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO INDUSTRIAL DE TCA DISPONÍVEIS NO MERCADO .....	6
2.5 ESTATÍSTICA NA ENGENHARIA .....	7
<b>3. APRESENTAÇÃO DA REALIDADE DA EMPRESA .....</b>	<b>8</b>
3.1 ORGANIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO .....	8
3.2 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO PRODUTO FINAL.....	10
3.3 DESCRIÇÃO DO ROSA EVOLUTION .....	11
3.4 CONTROLO DO PROCESSO.....	13
3.5 ANÁLISE DE DADOS INICIAL.....	14
3.6 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS .....	18
<b>4. ANÁLISE MECÂNICA E ESTATÍSTICA DE CAUSAS DE VARIABILIDADE .....</b>	<b>19</b>
4.1 CONDIÇÕES AMBIENTE.....	20
4.2 ROSA EVOLUTION .....	21
4.3 ROLHAS.....	28
4.4 LABORATÓRIO E QUANTIFICAÇÃO DO TCA DAS ROLHAS.....	30
<b>5. PROJETOS EM DESENVOLVIMENTO .....</b>	<b>34</b>
5.1 MELHORIAS MECÂNICAS INTRODUZIDAS.....	34
5.2 ELIMINAÇÃO DOS ERROS DE QUANTIFICAÇÃO DO TCA .....	35
5.3 TRABALHOS PARALELOS DE DESENVOLVIMENTO DE NOVO EQUIPAMENTO .....	36
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>39</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>41</b>
<b>ANEXO 1: CÁLCULO DA FUNÇÃO <math>S(x)</math> E <math>F_0(x)</math> PARA A REALIZAÇÃO DO TESTE KOLMOGOROV-SMIRNOV LILLIEFORS .....</b>	<b>42</b>
<b>ANEXO 2: DADOS DA PERCENTAGEM DE REDUÇÃO ORGANIZADOS POR ROSA EVOLUTION (S43-S6).....</b>	<b>44</b>
<b>ANEXO 3: RELATÓRIO DE EXPERIÊNCIA Nº21 .....</b>	<b>45</b>
<b>ANEXO 4: EXEMPLO DE CONTROLO DIMENSIONAL RELATIVO À EXPERIÊNCIA 8.....</b>	<b>46</b>
<b>ANEXO 5: DADOS DA PERCENTAGEM DE REDUÇÃO DE TCA DA SEMANA 4 E SEMANA 5 .....</b>	<b>50</b>

## Índice de Figuras

FIGURA 1 - MONTADO DE SOBREIRO EM PORTUGAL E EM TORNO DO MEDITERRÂNEO.....	4
FIGURA 2 - MOLÉCULA DE 2,4,6 TRICLOROFENOL QUE ORIGINA A MOLÉCULA DE 2,4,6 TRICLOROANISOL .....	5
FIGURA 3 - RODA DOS AROMAS DO VINHO .....	5
FIGURA 4 - ESCALA SENSORIAL DO TCA NO VINHO, EM FUNÇÃO DO VALOR DE CONTAMINAÇÃO EM PPT .....	6
FIGURA 5 - SEQUÊNCIA DE OPERAÇÕES DO PROCESSO PRODUTIVO DA EMPRESA.....	8
FIGURA 6 - ESQUEMA DO ROSA EVOLUTION COM LOCALIZAÇÃO DAS SONDAS .....	13
FIGURA 7 - DIAGRAMA DE ISHIKAWA DAS CAUSAS DE VARIAÇÃO DA REDUÇÃO DE TCA .....	19
FIGURA 8 - VALORES MÉDIOS, MÁXIMOS E MÍNIMOS DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA AMBIENTE, ENTRE AS SEMANAS 7 A 19 DE 2015 .....	20
FIGURA 9 - VISTA EM CORTE DO ROSA EVOLUTION COM TRACEJADO A VERMELHO A DEMONSTRAR O QUE SE PRETENDIA PARA O FLUXO DE AR.....	21
FIGURA 10 - VISTA EM CORTE DO ROSA EVOLUTION COM LINHAS VERMELHAS A DEMONSTRAR OS FLUXOS DE AR PREFERENCIAIS ....	24
FIGURA 11 - VISTA EM CORTE DO ROSA EVOLUTION COM DESTAQUE PARA A ZONA DE ENTRADA E SAÍDA DAS ROLHAS .....	25
FIGURA 12 - ESQUEMA DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO DO ROSA EVOLUTION, COM O TRAÇO VERMELHO A CORRESPONDER ÀS CONDUTAS DIRECIONADAS PARA O INTERIOR DA CÂMARA PRINCIPAL DO EQUIPAMENTO .....	27
FIGURA 13 - ESQUEMAS DE UNIÕES E DIMENSIONAMENTO DE CONDUTAS DE AR.....	27
FIGURA 14 - FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DO PROCEDIMENTO DAS ROLHAS DA ANÁLISE DA EFICIÊNCIA.....	31
FIGURA 15 - VISTA EM CORTE DO ROSA EVOLUTION COM DESTAQUE A VERMELHO DOS CORREDORES ONDE SERÃO INSTALADOS OS 8 VENTILADORES ADICIONAIS .....	34
FIGURA 16 - ESQUEMA DO PROTÓTIPO EM DESENVOLVIMENTO, SEM A PAREDE FRONTAL .....	37



## Índice de Tabelas

TABELA 1 - ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DA ROLHA NO FINAL DO PROCESSO.....	10
<i>TABELA 2 - ÍNDICES DE QUALIDADE DE 2014 DA AMORIM&amp;IRMÃOS.....</i>	<i>11</i>
TABELA 3 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS NO ROSA EVOLUTION.....	12
TABELA 4 – TABELA ANOVA .....	14
TABELA 5 - SUMÁRIO ESTATÍSTICO DOS DADOS EM ANÁLISE.....	14
TABELA 6 - REDUÇÕES DE TCA MÉDIAS POR ROSA, NAS SEMANAS 4, 5 E 6 .....	15
TABELA 7 - CÁLCULO DA ESTATÍSTICA DE TESTE.....	16
TABELA 8 - CRONOMETRAGEM DOS TEMPOS DOS TAPETES DO EQUIPAMENTO .....	25
TABELA 9 - TABELA ANOVA .....	29
TABELA 10 - TABELA DO CÁLCULO DAS REDUÇÕES DE TCA ASSUMINDO 0,5 NG/L E 0 NG/L DE TCA FINAL.....	30
TABELA 11 - RESULTADOS DO TESTE BRANCO REALIZADO NA SEMANA 10.....	32
TABELA 12 - TABELA COM RESUMO DO TESTE T À DIFERENÇA DE VALORES ESPERADOS DE TCA DA 1ª E 2ª MACERAÇÕES .....	32
TABELA 13 - RESULTADOS DO TESTE BRANCO REALIZADO NA SEMANA 11.....	33
TABELA 14 - TABELA COM RESUMO DO TESTE T À DIFERENÇA DE VALORES ESPERADOS DE TCA DA 1ª E 2ª MACERAÇÕES .....	33

## 1. Introdução

O presente Projeto foi realizado na Amorim&Irmãos, S.A., mais concretamente, na Unidade Industrial de Lamas (UI-Lamas), responsável pela produção de rolhas de cortiça Naturais, Colmatadas e Acquamark. A proposta surgiu no âmbito da dissertação em ambiente empresarial incluída no plano de estudos do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, na opção de Gestão da Produção.

O método utilizado atualmente na quantificar do 2,4,6-Tricloroanisol (TCA), aliado à baixa eficiência de processos controlados e ao aparecimento de concorrentes com promessas aliciantes de redução de TCA, bem como o surgimento de outro tipo de vedantes sintéticos para garrafas, obriga a Amorim&Irmãos a investigar, desenvolver e implementar medidas que permitam manter a qualidade dos seus produtos no nível de excelência que lhes permitiu atingir o estatuto mundial de que usufruem atualmente.

A dificuldade das equipas de gestão da produção e de controlo do processo da UI-Lamas em compreender os fatores que promovem a elevada variabilidade no processo, justificou a promoção de um projeto que trouxesse uma análise nova e que contribuísse para a identificação dos principais fatores que potenciam a falta de estabilidade do processo de extração de TCA, das rolhas de cortiça natural.

### 1.1. Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A.

A Corticeira Amorim é a maior empresa mundial de produtos de cortiça e é uma das maiores multinacionais de origem portuguesa. Já conta com mais de 140 anos de existência e mantém operações com mais de 100 países de todos os continentes.

O grupo encontra-se organizado em cinco Unidades de Negócio:

- Matérias-Primas
- Rolhas
- Revestimentos
- Aglomerados Compósitos
- Isolamentos

Existe ainda uma grande aposta em Inovação, Investigação & Desenvolvimento, adaptando os seus produtos às exigências dos mais variados mercados mundiais, com investimento anual de cerca de 7,5 milhões de euros em I&D e com 46 patentes submetidas a registo os últimos anos.

A empresa conta com 3.350 colaboradores, responsáveis por 35% da transformação mundial de cortiça, gerando um volume de negócios anual de 560 milhões de euros em torno dos mais de 22.000 clientes.

A atividade da Corticeira Amorim promove especificidades únicas ao nível da preservação e relação de dependência entre a indústria e a natureza, tendo impacto direto na conservação

florestal, aliado à criação de mão-de-obra e sustentabilidade económica nas áreas rurais onde se desenvolve o sobreiro.

### **1.2. Unidade de Negócio Rolhas e Unidade Industrial de Lamas**

Com uma produção anual de 4.000 milhões de rolhas e uma cota de 33% do mercado mundial, a UN Rolhas integra dezenas de empresas responsáveis pela produção e distribuição em Portugal e nos principais países produtores de vinho.

Dentro do portefólio de produtos, podem-se encontrar rolhas naturais, colmatadas, Acquamark, Twin Top, Neutrocork, Advantec, Aglomerada, Spark e Top Series.

A Unidade Industrial de Lamas, onde o presente projeto foi realizado, tem a seu cargo a produção dos seguintes modelos:

- Rolhas Naturais: 100% natural, é adequada para vinhos de reserva ou vinhos que necessitem de estagiar na garrafa.
- Acquamark: é um vedante natural, com um revestimento de base aquosa que permite a fixação de partículas de cortiça à rolha, tornando-a uma excelente opção de produto natural, com um custo mais reduzido.
- Rolha Colmatada: esta rolha, por ter maior porosidade, sofre uma operação estética que melhora não só o seu aspeto visual, como também a sua performance.

A UI-Lamas é responsável pela produção de cerca de 4,5 milhões de rolhas por dia, entre rolhas naturais (3 milhões) e Acquamark e Colmatadas (1,5 milhões).

As rolhas, de acordo com um padrão visual (que avalia a quantidade e o tamanho dos poros/lenticelas superficiais) é separada em diferentes classes, por ordem decrescente de qualidade em: Flor, Extra, Superior, 1º, 2º, 3º, 4º, 5º.

Para além da classe, o cliente pode ainda decidir as dimensões (calibre) que quer que a rolha tenha, a nível de comprimento e diâmetro. Há um número muito grande de calibres possíveis, sendo que os principais calibres variam em torno de uma das medidas mais produzidas que é o 45 x 24 mm.

### **1.3. Objetivos do Projeto**

Num momento em que a evolução da concorrência e as exigências do mercado são cada vez maiores, aliado à complexidade da explicação das oscilações de resultados de redução de TCA das rolhas e de como conseguir ter os processos controlados, surgiu a necessidade de começar a estudar o assunto de forma mais crítica, quebrando paradigmas existentes e explorando todas as causas de variabilidade, mesmo as que nunca tinham sido questionadas.

Esta dissertação em ambiente empresarial tem como principal objetivo contribuir com uma abordagem externa do problema, sem influência de eventuais conclusões do passado que se verificaram menos adequadas.

Pretende-se então identificar as variáveis com influência no processo de extração de TCA, estudá-las, testá-las e, se possível, obter informação com relevância estatística que possa suportar algum tipo de conclusão.

De salientar, por fim, que a temática associada ao 2,4,6- Tricloroanisol é um dos mais sensíveis problemas, transversal aos departamentos de Produção, Processo, Investigação e Desenvolvimento, Laboratório e Qualidade e, como tal, deve ser tratado com o cuidado adequado, de forma a não gerar atritos internos que dificultem ainda mais a resolução bem-sucedida deste problema.

#### **1.4. Estrutura da dissertação**

De forma a expor os assuntos do documento numa sequência lógica, começar-se-á por fazer uma breve apresentação do estado de arte no capítulo 2, após o capítulo introdutório. Serão explicados com maior detalhe os pormenores relevantes para a compreensão dos temas abordados à posteriori.

No capítulo 3, pretende-se descrever o processo produtivo, com especial destaque para o ROSA Evolution (equipamento utilizado pela Amorim para extrair o TCA das rolhas). Para além disso, será ainda feita uma análise estatística dos dados que foram recolhidos pela equipa de controlo do processo até à data de início do presente projeto.

O capítulo 4 terá o levantamento das causas com influência identificadas, bem como a análise das que se conseguiram avaliar, à data de escrita do documento.

No capítulo 5, abordar-se-ão as melhorias que se irão realizar nas próximas semanas e os projetos que se iniciaram no decorrer da dissertação e que vão continuar a ser tratados.

Finalmente, serão feitas as considerações finais acerca do projeto desenvolvido no decorrer dos últimos meses e será feita referência ao trajeto que fica ainda por percorrer, para a resolução do problema.

## 2. Enquadramento Teórico

A rolha de cortiça natural é utilizada há vários séculos como vedante de garrafas. As vantagens deste obturador são imensas, o que fazem da rolha um dos maiores métodos de vedação de garrafas utilizado.

Nos últimos 20 anos, o desenvolvimento de alternativas de rolhas de aglomerado e outros tipos de vedantes sintéticos, aliado ao aumento da preocupação com as potenciais contaminações que a cortiça, como produto natural, poderia transmitir ao vinho, colocou em causa toda a indústria associada à produção da rolha natural. A título de exemplo, em 1996, na Wine Challenge, foram testadas 6000 garrafas, das quais 6,3% (378 unidades) tinham problemas de nível sensorial.

O elevado investimento dos fabricantes de rolha de cortiça natural em Investigação e Desenvolvimento, aumentou o interesse e relevância de problemas como o 2,4,6 – Tricloroanisol (responsável por cerca de 80% dos problemas sensoriais do vinho) e levou ao aparecimento de várias alternativas de processos de extração do TCA. (Pereira and Gil 2006)

### 2.1 Cortiça

A cortiça não é mais do que a casca do sobreiro (*Quercus Suber L.*). A plantação desta árvore estende-se por cerca de 736 hectares, em torno da região ocidental do Mediterrâneo, como se verifica na Figura 1, nomeadamente em Portugal, Espanha, Itália, França, Marrocos e Argélia. O montado de sobreiro de Portugal ocupa cerca de 21% da área florestal do país, sendo responsável pela produção de valores superiores a 50% da cortiça consumida em todo o mundo.

De entre as principais características desta árvore destacam-se a elevada longevidade (vive em média 150 a 200 anos) e a grande capacidade de regeneração, permitindo realizar cerca de 15 a 16 descortiçamentos ao longo da sua vida, intervalados de 9 anos.

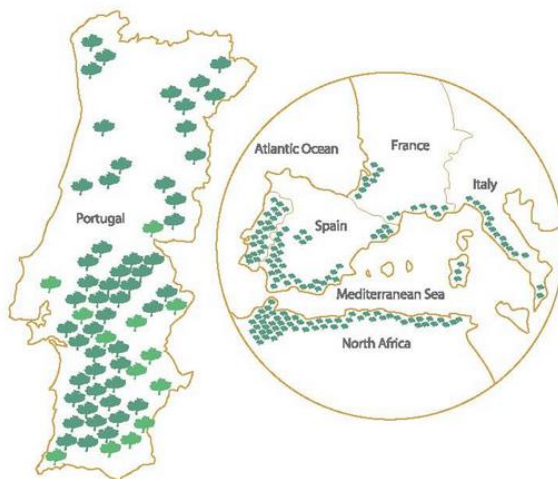


Figura 1 - Montado de Sobreiro em Portugal e em torno do Mediterrâneo (APCOR)

As inúmeras qualidades que a cortiça possui, fazem desta, um material único e versátil, devido à sua leveza, impermeabilidade a líquidos e gases, elasticidade e compressibilidade, excelente isolante térmico e acústico, resistente ao atrito e bom absorvedor de vibrações. Tudo isto, aliado ao facto de se tratar de um material natural, reciclável, reutilizável e renovável que se enquadra, cada vez mais, nas crescentes preocupações ambientais da sociedade atual.(APCOR)

## 2.2 2,4,6-Tricloroanisol

O 2,4,6-Tricloroanisol (TCA) é o principal anisol com responsabilidade na ocorrência de problemas sensoriais no vinho. Testes efetuados por Coque, Rodriguez et al. (2006) comprovam que o principal precursor que está na origem do TCA é a biometilação do 2,4,6-Triclorofenol (TCP), ilustrado na Figura 2, apesar de também se poder formar, por exemplo, por halogenação do Anisol (Metoxibenzeno), na presença de átomos de Cloro. Basicamente, o TCP é transformado em TCA por ação biológica de determinados microrganismos presentes na natureza, nomeadamente fungos filamentosos.

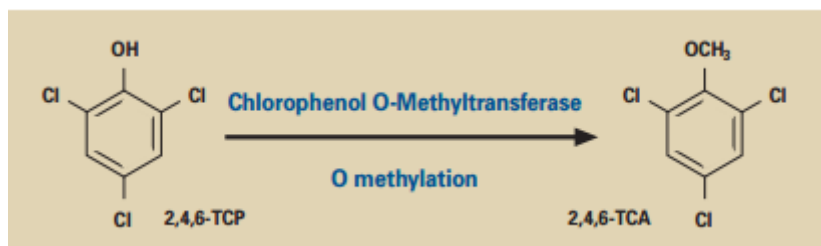


Figura 2 - Molécula de 2,4,6 Triclorofenol que origina a molécula de 2,4,6 Tricloroanisol (Coque, Rodriguez et al. 2006)

Segundo Simpson and Sefton (2007) a contaminação de TCA pode ocorrer durante o processo produtivo das rolhas, apesar de que a maior contaminação deste haloanisol já se faz sentir com elevada incidência nas pranchas de cortiça. Este facto sugere que a própria árvore e a cortiça estão impregnadas com TCP devido às más práticas de utilização de pesticidas e inseticidas. E, apesar de atualmente já haver um rigoroso controlo para a prevenção deste tipo de contaminações, desde o montado de sobreiro até ao final do processo de produção da rolha, os efeitos das más práticas de tratamento do sobreiro ainda continuam a ser sentidas.

Das classificações apresentadas na roda dos aromas, Figura 3, as que se enquadram na análise sensorial ao vinho contaminado por TCA são as de cheiro a mofo e a rolha, degradando os aromas próprios do vinho.(Cabral 2013)

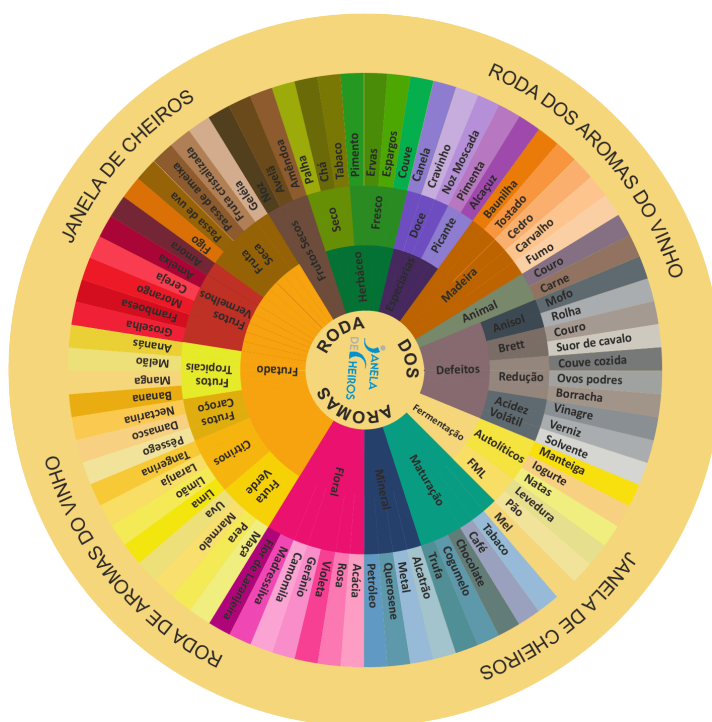


Figura 3 - Roda dos Aromas do Vinho (Cabral 2013)

A quantificação de TCA na indústria do vinho e da cortiça é feita na ordem de grandeza dos nanogramas por litro (ng/L) ou partes por trilião (ppt). Na Figura 4, está ilustrada a escala sensorial do TCA no vinho, onde níveis superiores a 5 ng/L já pressupõem gosto a mofo intenso. A gama dos 2 ng/L a 5 ng/L pode, de alguma forma, ter um efeito dissimulante, apesar de haver pessoas e vinhos onde estas concentrações continuam a ter influência no aroma da bebida, sendo por isso consideradas críticas.

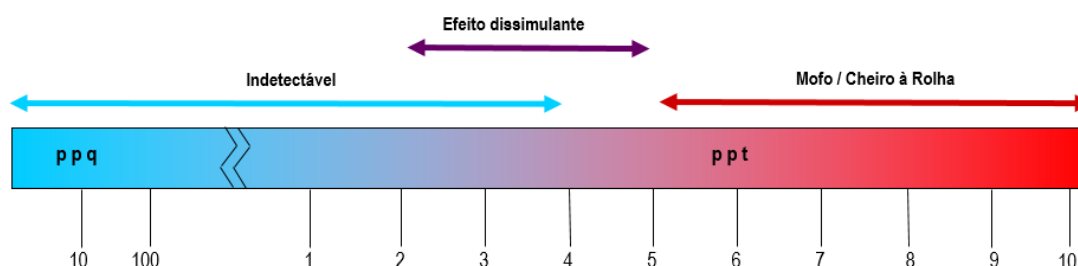


Figura 4 - Escala sensorial do TCA no vinho, em função do valor de contaminação em ppt

A quantificação na rolha é feita a partir de uma maceração e apenas quantifica o TCA presente na camada superficial da cortiça. No entanto, segundo Capone, Skouroumounis et al. (1999) apenas o TCA que está em contacto direto com o vinho ou com o espaço vazio entre a rolha e o líquido (headspace) é que é suscetível de migrar e provocar a contaminação da bebida.

### 2.3 Técnicas de quantificação de TCA

A importância de conseguir quantificar de forma concreta a quantidade de TCA das rolhas que pudesse contaminar o vinho, inviabilizou a exclusiva utilização de métodos sensoriais olfativos e degustativos, para dar lugar a ferramentas analíticas mais avançadas e sensíveis, nomeadamente a cromatografia em fase gasosa.

Esta análise começa com a maceração durante 24 horas de uma ou mais rolhas em solução hidroalcoólica com 12% de álcool (grau alcoólico médio dos vinhos), no sentido de extrair o TCA que possa existir à superfície das rolhas. O macerado resultante é então submetido a análise por cromatografia gasosa, com deteção por captura de eletrões (ECD), ou por espectrometria de massa (MS). Este tipo de medições extremamente sensíveis permitem a quantificação do TCA na ordem dos nanogramas por litro. (APCOR 2010)

### 2.4 Métodos de extração Industrial de TCA disponíveis no mercado

A necessidade da indústria em dar resposta aos requisitos impostos pelo mercado, suportou o desenvolvimento de novos equipamentos e introdução de novos processos no fabrico da rolha, que fizessem uma descontaminação do TCA da superfície da cortiça, para níveis abaixo do limite de deteção sensorial no vinho.

Segundo o Merck Index, o 2,4,6-Tricloroanisol é volátil com vapor de água, tem um ponto de fusão de 60°C e um ponto de ebulição de 240°C, à pressão atmosférica. No entanto, a cortiça quando sujeita a determinadas condições, pode deformar-se e prejudicar as propriedades mecânicas da rolha e as próprias dimensões. Nesse sentido, existem alguns métodos industriais para a extração e neutralização do TCA (APCOR 2011), tais como:

- **Sistemas de Cozedura:** consiste num processo onde as pranchas de cortiça estão submersas em água a temperaturas elevadas, havendo uma grande circulação da água que contacta com a cortiça, de forma a minimizar a contaminação cruzada e a favorecer a volatilização do TCA.

- **Destilação sob vapor controlado:** este processo é aplicado ao granulado de cortiça, consistindo em gerar uma forte corrente de vapor de água que atravessa os grãos e acelera a remoção do TCA.
- **Volatilização por arrastamento em temperatura e humidade controladas:** o processo que recorre a este sistema chama-se ROSA Evolution e é o equipamento estudado nesta dissertação. O princípio de funcionamento baseia-se na passagem de rolhas por um ambiente com temperaturas acima do ponto de fusão do TCA, 60°C, humidificado por vapor de água, de forma a promover uma atmosfera com humidade relativa superior a 60%.
- **Volatilização por arrastamento em fase gasosa de polaridade ajustada, sob temperatura e humidade controladas:** este procedimento promove a injeção de uma mistura de vapor de água com etanol e injeção de ar comprimido que submete as rolhas a uma forte corrente de ar húmido a cerca de 60°C. A adição de etanol ao vapor de água simula a matriz de cedência de moléculas da cortiça, nomeadamente do TCA, para o vinho.
- **Extração com CO<sub>2</sub> no estado supercrítico:** é aplicado ao granulado de cortiça, onde é forçada a passagem de dióxido de carbono no estado supercrítico, promovendo o arrasto do TCA.

## 2.5 Estatística na Engenharia

A estatística é uma ferramenta que ajuda na tomada de decisões e no estabelecimento de conclusões relativas a situações com grande nível de variabilidade. (Montgomery and Runger 2012)

Na estatística descritiva pretende-se compilar e sintetizar os dados em forma de tabelas, gráficos e medidas que representem a informação em análise.

Por impossibilidade de analisar toda a população em questão, neste caso, todas as rolhas submetidas ao processo de extração de TCA, a inferência estatística ganha também destaque por permitir estudar um número limitado de dados, nomeadamente uma amostra, para caracterizar toda a população, de onde os dados foram retirados. (Guimarães and Cabral 2007)

No decorrer da análise, serão realizados procedimentos de inferência estatística tais como, Testes de Hipóteses e Análise de Variância.

Com os testes de hipótese pretende-se verificar se determinados dados amostrais são concordantes com populações ou parâmetros populacionais pretendidos. Na sequência destes testes, a resposta será positiva ou negativa em relação à hipótese estabelecida, sendo que este procedimento permite minimizar e controlar o risco de errar nessa resposta.

A análise de variância estuda a dispersão presente num conjunto de dados identificando potenciais fatores (e respetiva contribuição) que originaram a variabilidade observável nos dados. (Guimarães and Cabral 2007)

Todas estas ferramentas, entre outras, são essenciais neste e em qualquer outro projeto em que se pretenda estudar com rigor processos industriais com muitos parâmetros mensuráveis, controláveis e incontroláveis na ótica de identificar os que realmente têm impacto na variabilidade do produto final. Partindo desta análise, será possível tomar medidas que promovam a diminuição da dispersão indesejada, garantindo um processo estável e com uma especificação dentro de um intervalo de variação que se considere aceitável.



### 3. Apresentação da Realidade da Empresa

De forma a contextualizar os problemas tratados neste documento, urge introduzir uma breve explicação da sequência das principais operações do processo de transformação de pranchas de cortiça em rolhas.

#### 3.1 Organização do Processo de Produção

O início do processo produtivo na Amorim & Irmãos começa com a receção das pranchas de cortiça organizadas em paletes; após a receção a sequência da produção apresenta-se do seguinte modo:

##### Vaporização

No estado primitivo, a cortiça apresenta uma elevada rigidez e baixo grau de maleabilidade, pelo que é submetida a um processo denominado por vaporização. As paletes são então colocadas numa câmara onde é injetado vapor de água a temperaturas na ordem dos 150°C e pressão de 6 bar que, ao forçar a passagem pelo meio das pranchas, obriga à libertação de tensões internas, o que deixa a cortiça num estado mais húmido e maleável, tornando-as possíveis de serem trabalhadas nas operações seguintes. Para além disso, esta etapa também promove a limpeza da terra e do pó da cortiça que possa existir.

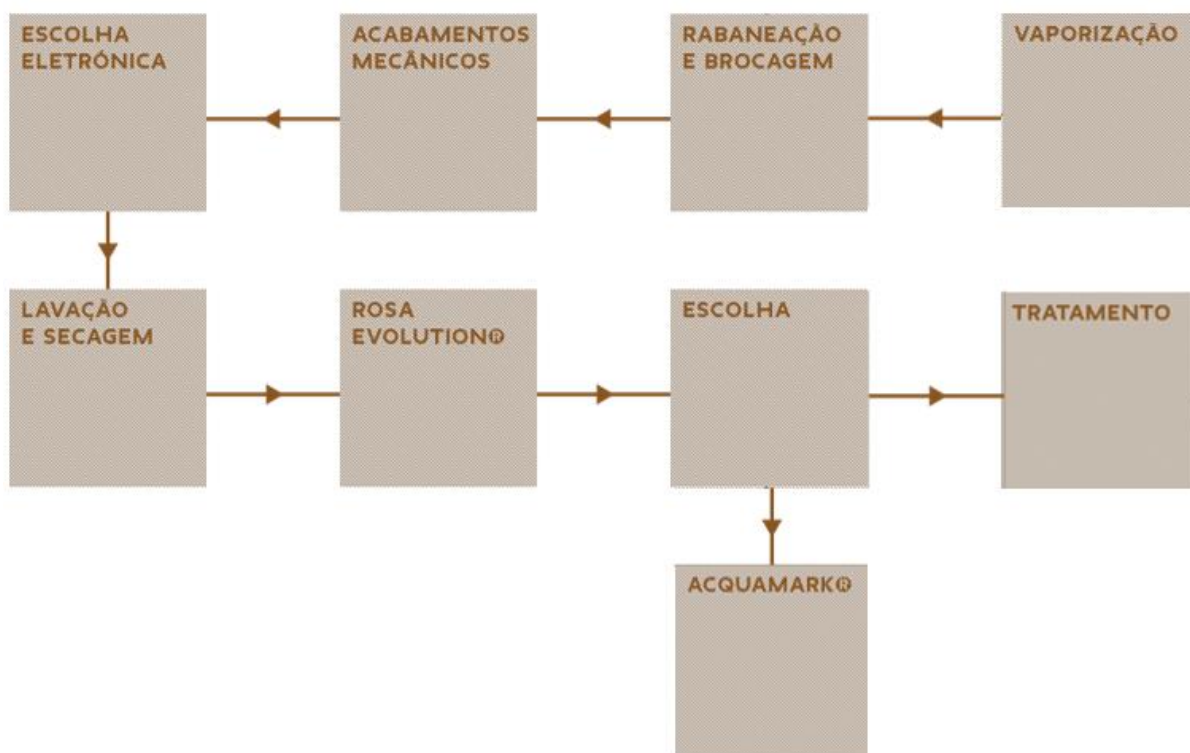


Figura 5 - Sequência de operações do processo produtivo da empresa

##### Rabaneação

A operação de rabaneação passa por cortar a prancha em traços, que não são mais do que pequenos blocos paralelepípedicos, com as dimensões que garantam o calibre da rolha que se pretende produzir. Esta operação é realizada por operadores experientes que cortam a prancha em serras elétricas circulares.

### Brocagem

Após a rabaneação, os traços são encaminhados para as brocas. É aqui que a rolha adquire a forma cilíndrica com as dimensões próximas da especificação. Nesta etapa, a cortiça pode ser submetida à brocagem em brocas automáticas, alimentadas por robôs (tendo o inconveniente de a broca trabalhar com uma cadência fixa, fazendo furos cegos) ou em brocas manuais, acionadas por operadores que escolhem as melhores zonas dos traços para fazer o corte. Este último procedimento permite obter rolhas de qualidade superior e evitar a produção de rolhas defeituosas.

### Pré-Secagem

À saída das brocas, a humidade relativa das rolhas apresenta valores entre os 10% e 12%, havendo a necessidade imperativa de a baixar para valores entre 6 a 8%, para poder ser retificada mecanicamente (operação acabamentos mecânicos).

Por este facto, é essencial a existência de uma secagem das rolhas para garantir esta especificação. Assim o resultado da produção das brocas é levada pelo comboio logístico para a estufa de secagem ajustada para temperaturas entre os 40°C e os 45°C, onde as rolhas ficam paradas a estabilizar durante 24 horas, até seguirem para os acabamentos mecânicos.

### Acabamentos Mecânicos e 1ª escolha

Nesta operação as rolhas são retificadas em torno da superfície cilíndrica e topejadas nas extremidades para garantir o diâmetro e o comprimento dentro das especificações desejadas. Nesta operação é fundamental que as rolhas não tenham a humidade relativa inferior a 6%, ou superior a 8%, de forma a não criar problemas no polimento da mesma, o que iria degradar a perceção visual. Após esta operação as rolhas são selecionadas eletronicamente em classes industriais AA, A, B e C, em função da sua classe visual.

### Lavação

Dependendo da classe da rolha, do seu destino (rolha natural ou colmatada) e da ordem de encomenda, a rolha pode sofrer uma de várias lavagens existentes, à base de peróxido de hidrogénio, soda cáustica e água, para fazer uma limpeza, despoeiramento e, em alguns casos, branqueamento da cortiça superficial. A introdução destes produtos é precedida de etapas de aquecimento que garantem o sucesso da reação com a superfície da rolha e, posteriormente, promovem a secagem da cortiça.

### ROSA Evolution

As principais funções deste equipamento são remover o TCA superficial que a rolha possa possuir, eliminar eventuais cheiros que a cortiça contenha e secar a superfície da mesma para valores da humidade relativa entre 6-9%. A base do processo consiste na injeção de vapor de água numa câmara com temperaturas próximas dos 63°C, criando condições mais favoráveis para ocorrer a volatilização do TCA.

### Escolha final/Colmatagem/Revestimento

Após a saída do ROSA Evolution, as rolhas distribuem-se em vários processos.

Podem seguir para a colmatagem ou Acquamark, onde as rolhas mais fracas terão os seus poros e fendas preenchidas com uma mistura à base de pó de cortiça e cola.

Poderão também, caso se tratem de rolhas de classes superiores, ser revestidas com produtos que conferem à rolha uma cor mais clara ou mais escura, dependendo do requisito do cliente.

E, caso as encomendas não contemplem nenhum revestimento, as rolhas seguirão diretamente para a última escolha antes do embalamento e expedição. Esta escolha já promove

a separação das rolhas em classes comerciais, da melhor para a pior pela seguinte ordem: Flor, Extra, Superior, 1º, 2º, 3º, 4º, 5º, 6º.

### 3.2 Especificações Técnicas do Produto Final

Por se tratar de um produto natural, é fulcral garantir ajustes frequentes de todos os processos ao longo do ano. Isto porque, a alteração das condições meteorológicas (temperatura e humidade relativa) promove mudanças físicas e mecânicas às rolhas, podendo provocar alterações no comprimento, diâmetro, humidade, capilaridade e defeitos visuais.

De forma a garantir a qualidade dos produtos acabados, a empresa foca-se em produzir as rolhas de cortiça com os parâmetros Físico-Mecânicos, Físico-Químicos e Visuais dentro das especificações apresentadas na tabela 1.

Ensaio	Características	Especificações
Físico-mecânicos	Comprimento	$l \pm 1,0 \text{ mm}$
	Diâmetro	$d \pm 0,5 \text{ mm}$
	Ovalidade	$\leq 0,7 \text{ mm}$
	Humidade	4% - 8%
	Força de Extração	20-40 daN
Físico-Químicos	Teor de peróxidos	$\leq 0,1 \text{ mg/rolha}$
	Teor de pó	$\leq 3 \text{ mg/rolha}$
Sensorial	Teor de TCA	$\leq 2 \text{ ng/L (10 rolhas)}$
Visuais	Classe Visual	Referência $\geq 5\%$

*Tabela 1 - Especificações técnicas da rolha no final do processo*

De entre todas as especificações avalizadas, a humidade relativa é o parâmetro que tem mais influência em todas as outras durante o processo. Os parâmetros controláveis ao nível da lavação, revestimentos e colmatagem, o tempo e a temperatura das etapas de aquecimento e secagem final são permanentemente ajustados para garantir que a humidade relativa das rolhas se mantenha em valores próximos da especificação recomendada. Caso isto não se verifique, podem começar a ocorrer fenómenos de encurtamento ou inchaço da rolha, o que a leva a exceder as especificações dimensionais. Além disso, elevados teores de humidade relativa podem aumentar os fenómenos de capilaridade, diminuindo a capacidade de vedação da rolha, enquanto que a cortiça demasiado seca pode gerar dificuldades durante o engarrafamento, podendo em alguns casos tornar esta operação inviável.

A análise dos dados da Tabela 2, relativa aos Índices de Qualidade de 2014 permite verificar que há uma maior incidência nas reclamações de encomendas com problemas sensoriais, que estão associadas, na sua maioria, a valores de TCA superiores à especificação. Este problema é responsável por mais de 50% das reclamações recebidas ao longo do ano, o que faz deste, um dos maiores desafios a ultrapassar quer por toda a indústria da cortiça, quer pelas equipas do grupo Amorim, neste caso concreto.

Motivo	N.º encomendas	N.º reclamações		N.º Lotes Derrogados	Total RC's	IQ 2014
		c/ razão	s/ razão			
Sensorial		142	36	109	178	3,09%
Classe		70	75	25	145	1,36%
Produto		42	21	108	63	1,35%
Total	4 330	254	132	242	386	5,80%

Tabela 2 - Índices de Qualidade de 2014 da Amorim&amp;Irmãos

### 3.3 Descrição do ROSA Evolution

ROSA é a sigla para a designação de Rate of Optimal Steam Application e refere-se a um equipamento utilizado na fábrica de rolhas de aglomerado do grupo Amorim, para extrair o TCA contido no granulado, antes da extrusão das rolhas. Por se tratar de um processo a temperaturas próximas de 90°C (que provoca a deformação das rolhas naturais) e por não atingir as produções necessárias para as rolhas naturais, desenvolveu-se um novo equipamento designado por ROSA Evolution que tem uma estrutura mecânica diferente, apesar de manter o princípio de funcionamento da injeção de vapor de água a temperaturas controladas.

O ROSA Evolution é um equipamento com uma câmara isolada com 10,240m x 3,305m x 3,935m de dimensões totais. Nessa câmara existem 5 tapetes, a diferentes níveis de altura, em rede metálica, por onde as rolhas passam desde o tapete mais alto, até ao tapete mais baixo. A introdução das rolhas dentro da máquina é feita por uma moega que eleva as rolhas e as faz entrar (através de uma tela rolante) por uma abertura na parte superior do ROSA Evolution.

Entre o solo e o primeiro tapete, existem vários tubos perfurados e outros tantos alhetados, por onde é feita a injeção de vapor de água e o aquecimento do ar, respetivamente. Existem ainda cinco ventiladores e cinco aberturas para o exterior, dispostos todos no mesmo lado, por onde é feita a injeção e renovação de ar no interior do equipamento. A extração do ar é garantida por três condutas colocadas no mesmo lado dos ventiladores de insuflação, mas na parte superior.

Do acompanhamento feito ao funcionamento e controlo do processo do ROSA Evolution foi possível identificar todas as variáveis mesuráveis, bem como os seus valores habituais e as consequências associadas a cada variável. Esta análise está descrita na Tabela 3.

Variável	Ajustes habituais	Gama Possível	Consequências
<b>Temperatura</b>	62°C - 66°C	Nunca foi testado para valores superiores a 80°C	Temperaturas superiores a 70°C aumentam o aparecimento de deformações nas rolhas
<b>Humidade Relativa</b>	45% - 60%	Variável em função da temperatura e do caudal de extração	Apesar de se achar que é benéfico para a volatilização do TCA, excesso de vapor pode prejudicar a humidade relativa das rolhas em épocas mais húmidas
<b>Velocidade da tela da moega de abastecimento do tapete</b>	Altura do manto de rolhas varia entre 2 a 4 rolhas	Nunca foi testado a altura máxima possível	Quanto maior é a altura do manto de rolhas, maior é a produtividade do equipamento, mas menor é o contacto das rolhas com as condições do meio
<b>Velocidade dos cinco tapetes</b>	Os cinco tapetes são controlados por um único motor e têm um tempo de ciclo habitualmente entre as 2 e as 4 horas	O máximo ciclo testado foi de 6 horas	Quanto maior é a velocidade dos tapetes, menor é o tempo do processo. No entanto, o tempo de exposição ao vapor também diminui
<b>Caudal de Extração</b>	1800-3500 m <sup>3</sup> /h	Máximo de 5000m <sup>3</sup> /h	Apesar de o ventilador ter mais capacidade do que a que atualmente se utiliza, o equipamento não consegue atingir os valores pretendidos de Humidade Relativa para caudais de extração superiores a 3500m <sup>3</sup> /h
<b>Caudal de insuflação</b>	Não foi possível medir este parâmetro, mas os valores deverão ser próximos dos do caudal de extração	3000m <sup>3</sup> /h	A insuflação de ar é essencial, quer para garantir o equilíbrio do ar no interior, quer para forçar o ar insuflado contra os tubos de vapor e de aquecimento.

Tabela 3 - Parâmetros ajustáveis no ROSA Evolution

No panorama atual da empresa, o ajuste das condições de temperatura, humidade relativa e tempo de ciclo do equipamento são feitos numa perspetiva de controlar essencialmente a descida de humidade relativa que as rolhas sofrem na passagem dos tapetes. Não se sabendo, no entanto, que implicações exatas, essas alterações poderão ter na redução de TCA. A monitorização do equipamento é feita por 8 sondas de temperatura e humidade dispostas de forma assimétrica, como se pode ver na figura 6.

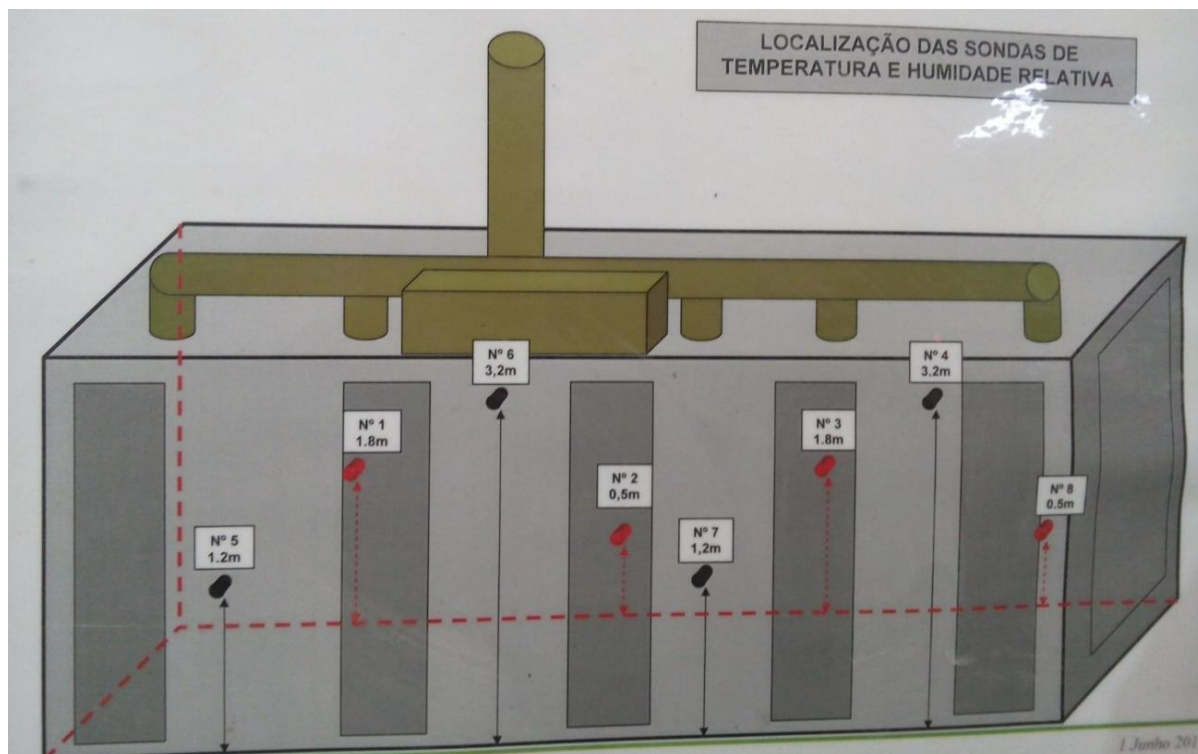


Figura 6 - Esquema do ROSA Evolution com localização das sondas

### 3.4 Controlo do Processo

A equipa de Engenharia de Processo e de Gestão da Produção estabeleceram um protocolo no sentido de perceber a influência que estas variações podem ter na eficiência do processo dos quatro equipamentos que possuiu. Esta análise da eficiência é feita com a passagem semanal de um saco perfurado por cada ROSA Evolution, com o seguinte conteúdo:

- 5 rolhas com valores de TCA conhecidos, com valores dentro da gama de 1,5 ng/L até 15 ng/L.
- Uma sonda, com leitura e aquisição de dados de temperatura e humidade relativa, ao minuto.

Após a passagem nos equipamentos, as rolhas são analisadas novamente no I&D da empresa e é feita uma reunião semanal onde são discutidos e interpretados os resultados das reduções de TCA das rolhas e dos gráficos da temperatura e humidade relativa a que a superfície da cortiça foi sujeita no interior do ROSA Evolution.

A interpretação dos resultados é feita pela análise da percentagem de redução obtida pela expressão:

$$\frac{TCA_{inicial} - TCA_{final}}{TCA_{inicial}}$$

### 3.5 Análise de dados inicial

Num momento inicial do projeto, compilaram-se os dados existentes até à data do início da dissertação. Fez-se uma análise de variâncias (ANOVA) com o intuito de comparar o comportamento dos quatro equipamentos ROSA Evolution. De seguida, realizou-se um teste T à diferença de médias entre duas semanas consecutivas (semana 4 e 5).

Como se sabe, a realização da ANOVA requer o pressuposto da normalidade dos erros e, do mesmo modo, a aplicação do teste T implica que os dados originais sigam uma distribuição normal. Nesse sentido, para exemplificar um teste à normalidade efetuou-se o teste Kolmogorov-Smirnov Lilliefors aos valores de reduções relativas de TCA, desde a semana 43 de 2014, até à semana 6 semana 2015.

Posteriormente, será feito um balanço dos três testes estatísticos realizados.

#### 3.5.1 Análise de Variâncias com um fator de efeitos fixos

O objetivo da execução deste teste é identificar potenciais diferenças no comportamento dos quatro equipamentos, quando se analisa a redução de TCA obtida durante as várias semanas em estudo.

- Formulação das hipóteses:

$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu$ , todos os valores esperados são iguais entre si

$H_1$ : Nem todos os  $\mu_i$  são iguais

- Nível de significância do teste:

Adopta-se  $\alpha = 5\%$

- Cálculo da estatística de teste:

Na tabela 4, estão resumidos os elementos estatísticos relevantes para esta análise, obtidos pelos valores apresentados no Anexo 2.

Grupos	Contagem	Soma	Média	Variância
R1	14	729,60	52,11	740,08
R2	14	676,80	48,34	516,20
R3	13	564,20	43,40	444,81
R4	14	528,10	37,72	652,90

Tabela 4 – Tabela ANOVA

Fonte de variação	Variações	Graus de Liberdade	Desvios Quadráticos Médios
Entre grupos	1629,782	3	543,26
Dentro de grupos	30157,04	51	591,31
<b>Total</b>	<b>31786,82</b>	<b>54</b>	

Tabela 5 - sumário estatístico dos dados em análise

Partindo dos dados calculados na tabela 5, relativa ao modelo ANOVA com um fator de efeitos fixos, vem:

$$ET = \frac{DQMEG}{DQMDG} = \frac{543,26}{591,31} = 0,92$$

- Decisão Estatística

O valor crítico que F toma para  $\alpha = 5\%$  é  $F_{3,51} = 2,79$ .

Como,

$$ET = 0,92 < F_{3,51}(\alpha = 0,05) = 2,79$$

A hipótese de existirem comportamentos idênticos nos quatro equipamentos, relativamente à redução de TCA, não é rejeitada ao nível de significância de 5%.

### 3.5.2 Teste t à diferença entre semanas

A maior dificuldade que as equipas da Produção e Processo encontram neste controlo é a falta de coerência e estabilidade dos resultados. A tabela 6 apresenta a média de redução de TCA do conjunto dos 4 ROSAS em duas semanas consecutivas, do ano de 2015. Neste exemplo, as médias da eficiência das semanas 4 e 5 são bastante dispares, não tendo ocorrido, contudo, qualquer alteração aos parâmetros dos equipamentos. Por não se terem verificado diferenças significativas entre equipamentos, decidiu-se agrupar os dados por semana, para realizar a análise que se segue (Anexo 5).

(TCA inicial – TCA final) / TCA inicial		
	Semana 4	Semana 5
<b>Média</b>	0,161700	0,576250
<b>Desvio Padrão</b>	0,212298	0,201948
<b>N</b>	20	20

Tabela 6 - Reduções de TCA médias, desvios padrões e tamanho da amostra das semanas 4 e 5

- Formulação das hipóteses:

$H_0: \mu_{S4} = \mu_{S5}$ , O valor esperado da semana 4 é igual ao da semana 5

$H_1: \mu_{S4} < \mu_{S5}$ , O valor esperado da semana 4 é menor que o da semana 5

- Nível de significância do teste:

Adopta-se  $\alpha = 5\%$



- Teste à razão de variâncias entre duas populações normais (Teste F)

$$H_0: \frac{\sigma_{S4}^2}{\sigma_{S5}^2} = 1$$

$$H_1: \frac{\sigma_{S4}^2}{\sigma_{S5}^2} \neq 1$$

Informação	Valor
Estatística F	1,105132274
Graus de liberdade Semana 4	19
Graus de liberdade Semana 5	19
P-Valor	0,82978448
Desvio padrão amostral Semana 4	21,22982262
Desvio padrão amostral Semana 5	20,19478502
Intervalo de Confiança para razão das Variâncias	
Limite Inferior	0,437424792
Limite Superior	2,792062466

Como a estatística F está contida nos limites do intervalo de confiança a 95%, não se rejeita a hipótese nula, relativa à igualdade de variâncias das duas semanas

- Cálculo da estatística de teste (assumindo igualdade de variâncias):

Informação	Valor
ET	-6,327220769
Graus de Liberdade	38
P-valor	1,01E-07
Média da Semana 4:	16,17
Média da Semana 5:	57,625
Média S4 - Média S5:	-41,455
Desvio padrão amostral do grupo 1:	21,22982262
Desvio padrão amostral do grupo 2:	20,19478502
Desvio padrão agrupado:	20,71876819

Tabela 7 - Cálculo da estatística de teste

Onde a variância agrupada se obtém por:

$$S^2 = \frac{(N_{S4} - 1) \cdot S_{S4}^2 + (N_{S5} - 1) \cdot S_{S5}^2}{N_{S4} + N_{S5} - 2}$$

E a estatística de teste:

$$ET = \frac{\bar{X}_{S4} - \bar{X}_{S5}}{S \cdot \sqrt{\frac{1}{N_{S4}} + \frac{1}{N_{S5}}}}$$

- Decisão Estatística

Neste caso, obteve-se um valor de prova de 1,01E-07, ou seja, inferior a 0,05, pelo que a hipótese nula é rejeitada para estes dois grupos testados.

### 3.5.3 Teste Kolmogorov-Smirnov Lilliefors

Desde a semana 43 de 2014, até à semana 6 de 2015, existiam 69 resultados de reduções de TCA relativas, em rolhas individuais. Por não se conhecer nenhum parâmetro teórico relativamente à média e desvio padrão do processo, obtiveram-se esses valores a partir da amostra discriminada no Anexo 1, tendo-se obtido  $\mu=0,4489$  e  $s=0,2522$ .

Com base na amostra existente, aplicou-se o teste de Kolmogorov-Smirnov Lilliefors, para testar se o valor médio da redução de TCA segue uma distribuição Normal, baseado no valor esperado e desvio padrão estimados a partir dos dados.

- Formulação das hipóteses:

$H_0: F(x) = F_0(x)$ , ou seja, a variável aleatória X “redução de TCA individual” segue a distribuição  $N(0,4489; 0,2522)$ .

$H_1: F(x) \neq F_0(x)$

- Nível de significância do teste:

Adopta-se  $\alpha = 5\%$

- Cálculo da estatística de teste:

O Gráfico 1 representa graficamente o perfil da função  $S(x)$  e  $F_0(x)$  calculados no Anexo 1.

Os valores de  $F_0(x_n)$  foram obtidos com recurso ao software Excel.

O valor D é o maior valor da diferença  $|S(x_n) - F_0(x_n)|$ , que neste caso toma o valor de  $D=0,054$ , para  $x = 0,3170$ .

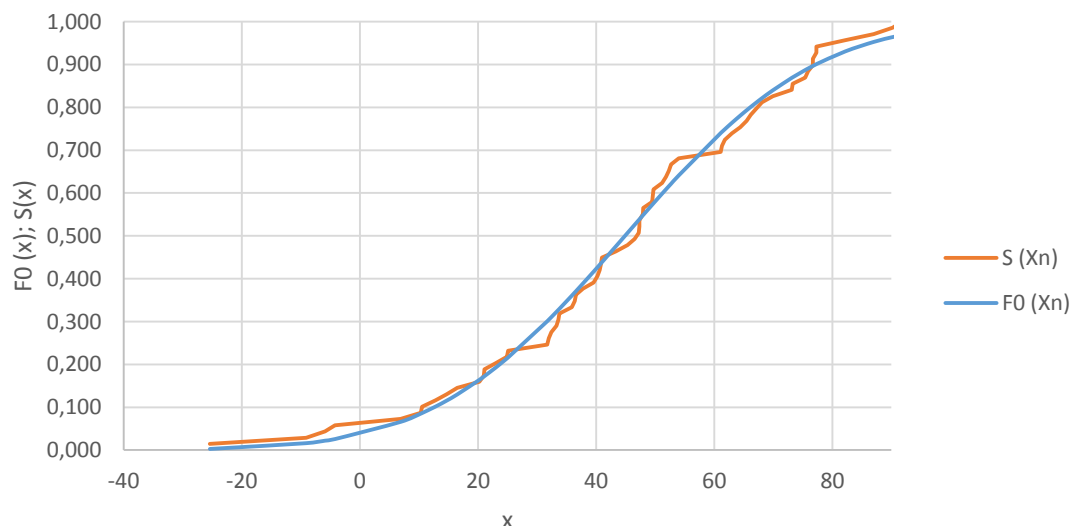


Gráfico 1 - Perfil da função  $S(x)$  e  $F_0(x)$

- Decisão Estatística

O valor crítico que a estatística D toma para  $\alpha = 5\%$  e  $N=69$  é  $D_{69} = \frac{0,886}{\sqrt{69}} = 0,107$

Como,

$$D = 0,054 < D_{69} (\alpha = 5\%) = 0,107$$

A hipótese de que a redução média de TCA segue uma distribuição Normal com valor esperado  $\mu=0,4489$  e desvio padrão  $s=0,2522$  não é rejeitada ao nível de significância de 5%.

### 3.6 Interpretação dos Resultados

Com base na análise até agora efetuada existem evidências estatísticas de que os equipamentos têm um comportamento idêntico entre si.

Para além disso, o processo (assumindo os dados relativos a todos os ROSA Evolution e das semanas 43 de 2014 até Semana 6 de 2015) segue uma distribuição normal, centrada em  $\mu=0,4489$ ;  $s=0,2522$ . Existe no entanto uma elevada variabilidade dos dados onde se verificam valores mínimos de redução de -0,091 e máximos de 0,919.

Outro aspeto importante refere-se à variabilidade que se verifica entre semanas consecutivas, em que não foi feita nenhuma alteração nas condições do ROSA Evolution. Este facto poderá premeditar dois dos seguintes problemas:

- Quantificação analítica das concentrações de TCA nas rolhas
- Incapacidade do equipamento em responder de forma constante ao que lhe é exigido nos parâmetros de controlo.

Poderão ainda existir mais fatores que causem instabilidade ao processo, mas com os dados existentes até ao momento, não puderam ainda ser considerados.

#### 4. Análise Mecânica e Estatística de Causas de Variabilidade

No início da dissertação, pouco se sabia sobre o equipamento, quer a nível do seu funcionamento mecânico, quer no seu comportamento na extração do TCA. Para além disso, havia algumas suposições e explicações pouco fundamentadas sobre as causas que estariam na origem da elevada dispersão de resultados existente.

De forma a fazer uma análise o mais organizada possível, decidiu-se começar por perceber o que é que é pedido, realmente, ao equipamento e ao processo. Para isso, considerou-se relevante estudar pormenorizadamente estes três aspetos:

- Requisitos exigidos ao ROSA Evolution na ótica de quem o concebeu e de quem o monitoriza diariamente, comparados com o que realmente se verifica;
- Princípios teóricos que se consideravam importantes para a remoção do TCA, antes de se pensar num equipamento industrial para o efeito e verificar se a extrapolação da teoria para a prática foi conseguida;
- Perceber se existem fatores externos, não previstos na parametrização do processo que possam ter relevância nos resultados.

Durante a fase de caracterização do problema, onde ainda não se tinha o domínio completo do modo de funcionamento do equipamento nem do controlo do processo, foi possível esboçar um diagrama de Ishikawa (espinha de peixe), representado na Figura 7, com as causas que podem potenciar variações no processo.

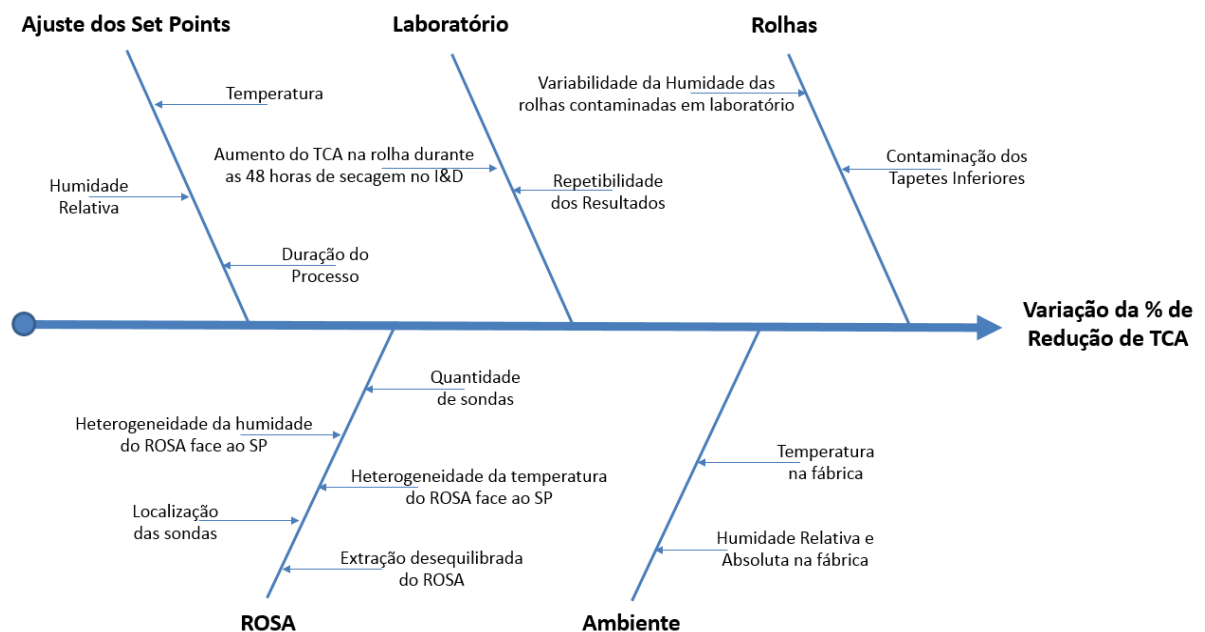


Figura 7 - Diagrama de Ishikawa das causas de variação da Redução de TCA

Nenhuma destas causas tinha ainda sido estudada, tratando-se apenas de hipóteses, divididas pelos vários sub-grupos.

Finalizada a parte de identificação e definição dos pontos críticos que se considerou pertinente, iniciou-se a análise das causas, por grupo.

#### 4.1 Condições Ambiente

Durante a recolha de informação e de dados, várias foram as pessoas envolvidas no controlo do processo que abordaram a possível relação das condições atmosféricas com a variação de resultados de redução de TCA. Havia uma teoria de que em determinadas semanas em que chovia, havia fracas reduções do haloanisol da rolha.

Para além da injeção de vapor, e dos tubos alhetados que libertam calor, o ROSA Evolution tem ainda 5 ventiladores numa das laterais do equipamento, onde é feita a insuflação de ar exterior não controlado, que poderá eventualmente condicionar as condições no interior da máquina.

Começou-se por instalar um transdutor ligado ao autómato do ROSA Evolution 1, de forma a recolher os dados da temperatura ambiente e humidade relativa (HR) ambiente. Os dados foram sendo recolhidos desde a semana 7 até à semana 19 e foram identificados os momentos das passagens das rolhas da eficiência. Com base nesses dados conseguiu-se obter os seguintes indicadores:

	<b>Temperatura</b>	<b>Humidade Relativa</b>
<b>Média</b>	20,63°C	42,27 %
<b>Mínimo</b>	14°C	22 %
<b>Máximo</b>	28°C	77 %
<b>Set Point ROSA Evolution</b>	63°C – 65°C	55%-65%

*Figura 8 - Valores médios, máximos e mínimos da temperatura e humidade relativa ambiente, entre as semanas 7 a 19 de 2015*

A análise das temperaturas permite concluir que a gama dos 14°C aos 28°C não tem influência nas condições do interior da máquina. Sendo que, apenas poderá influenciar no consumo de vapor associado ao aquecimento da estufa, por se estar a insuflar ar mais ou menos quente.

Por outro lado, a humidade relativa, em determinadas alturas do ano, atinge valores superiores a 70%. No entanto, importa referir que a humidade relativa é, em linguagem corrente, uma relação entre o teor de água presente no ar (Humidade Absoluta) e o teor de água máximo que o ar conseguiria aguentar, à mesma temperatura (Ponto de Saturação). (Ashrae 2013)

Exemplificando com o caso em estudo e com o auxílio de um diagrama psicométrico, se se estiver a injetar ar a 28°C e 77% de HR, isto significa que o ar terá 16,69 gramas de água por quilograma de ar seco (g H<sub>2</sub>O/ Kg ar seco).

No caso do interior do equipamento, com condições de 63°C e 60% HR, existirão 97,42 g H<sub>2</sub>O/ Kg ar seco. (valores de Humidade Absoluta obtidos com recurso ao software GRAPSI 5.1, Universidade Federal de Viçosa, 2003)

Neste caso, facilmente se percebe que, por muito alta que seja a humidade relativa para a gama de temperaturas ambiente, nunca são postas em causa as variáveis controláveis dentro do ROSA Evolution.

Com esta análise, percebe-se que as condições ambientes da fábrica, em nada influenciam as condições no interior do equipamento, não sendo por isso, um fator que por si só influencie os resultados de extração de TCA.

Por outro lado, as condições ambientais poderão estar associadas à humidade relativa das rolhas, que conforme o diagrama de Ishikawa, também poderá ser uma variável com influência, pelo que será abordada mais adiante.

## 4.2 ROSA Evolution

Para principiar a análise do equipamento numa perspectiva mecânica e termodinâmica, considerou-se pertinente discriminar o princípio de funcionamento pretendido e a resposta que o equipamento deveria dar, quando sujeito a determinados Set-Points. Na ótica de quem o concebeu, com a construção do ROSA Evolution pretendia-se:

- Manter as condições de temperatura e humidade relativa constantes em toda a câmara do equipamento;
- Garantir esse controlo com recurso a válvulas modelantes (utilizando controladores PID), que variam a sua abertura em torno dos Set-Points definidos, utilizando como dados de monitorização da máquina, a média das 8 sondas existentes no seu interior.
- Insuflar ar do exterior, com recurso a 5 ventiladores, todos colocados do mesmo lado, de forma a criar uma corrente de vapor que contornasse todos os tapetes até chegar à exaustão, que está colocada do mesmo lado dos ventiladores, conforme se pode constatar na Figura 9.

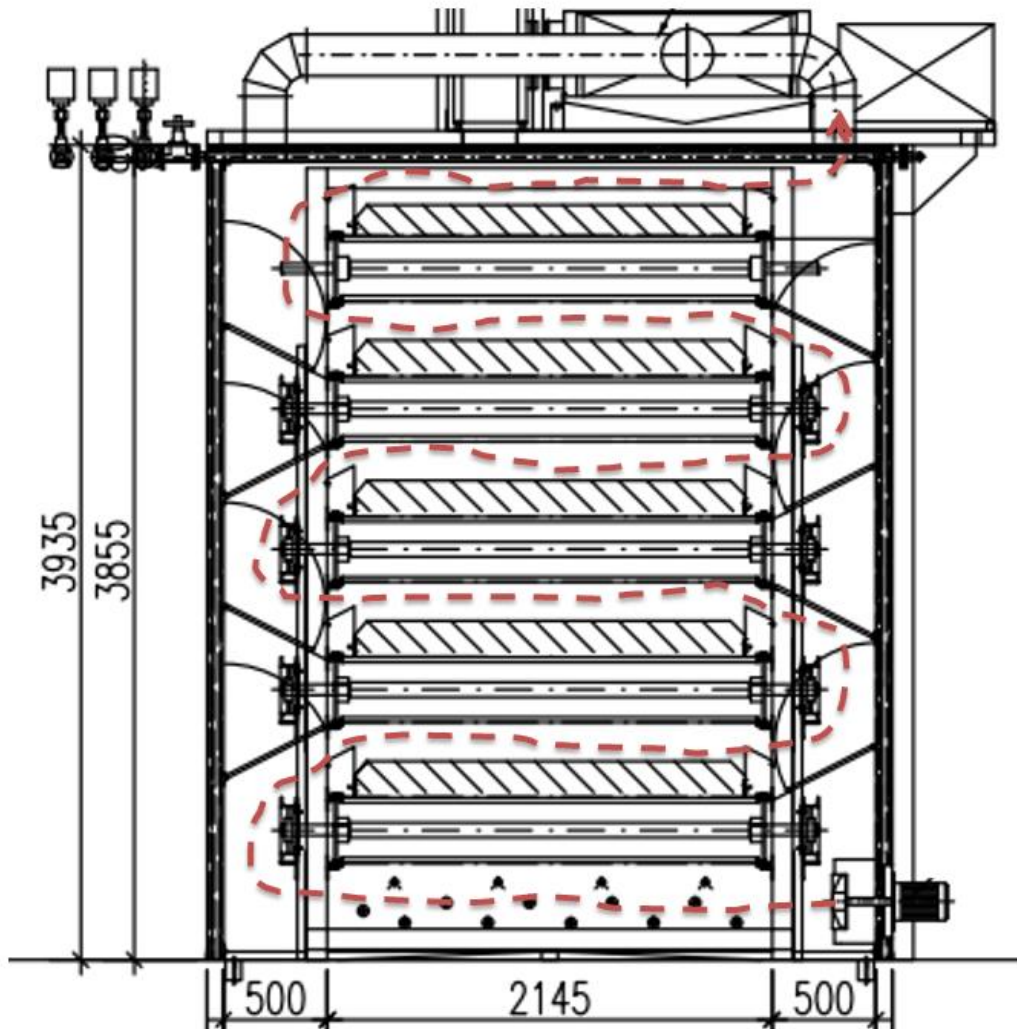


Figura 9 - Vista em corte do ROSA Evolution com tracejado a vermelho a demonstrar o que se pretendia para o fluxo de ar

### 4.2.1 Temperatura e Humidade Relativa monitorizadas em sondas estáticas

De forma a analisar a possível disparidade dos parâmetros de temperatura e humidade relativa dentro do equipamento, seleccionou-se no ROSA Evolution 1, no dia 26-02-2015, um período de 4 horas, no qual se fez a aquisição dos parâmetros das oito sondas. Nessa altura, os valores dos Set Points estavam definidos para 63°C e 57% de HR.

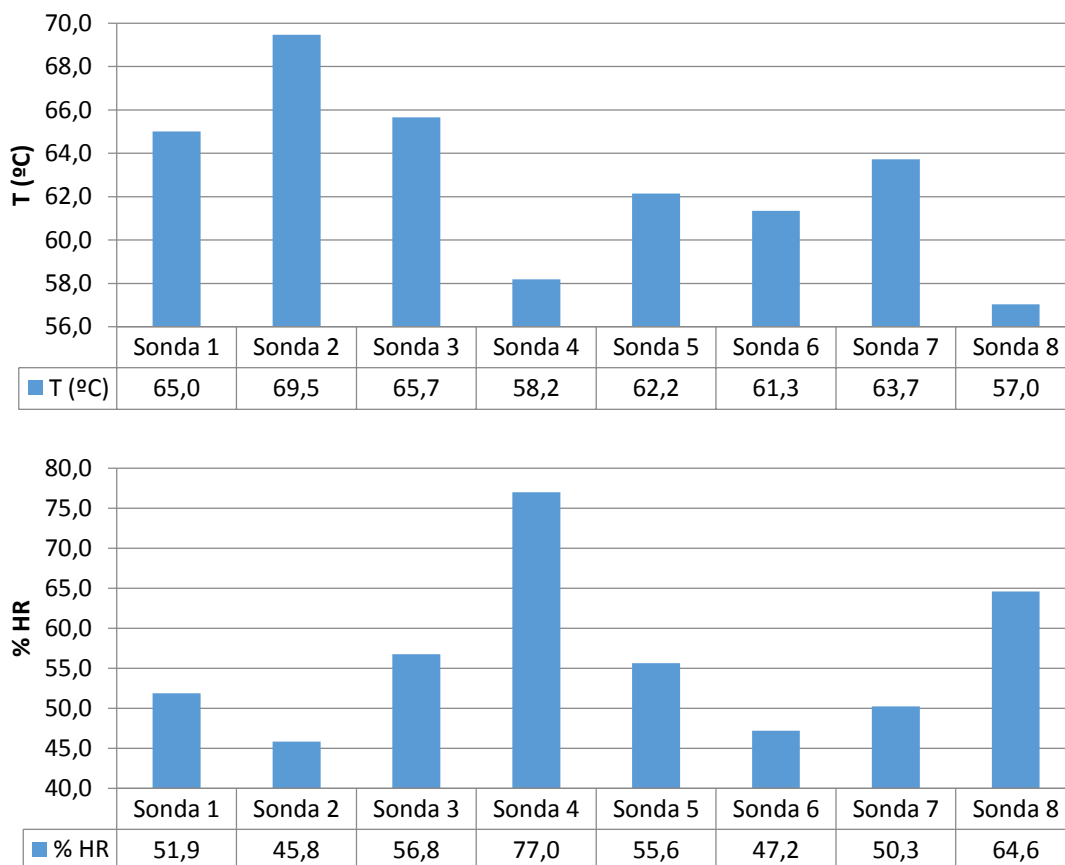


Gráfico 2 - Média de temperatura e humidade relativa medida nas 8 sondas estáticas do equipamento, durante 4 horas

Como se pode observar pela análise dos diagramas de barras do Gráfico 2, existe uma clara disparidade nas condições medidas em todas as sondas. A nível de temperaturas, verifica-se uma variação entre 58,3°C na sonda 4 e 69,6°C na sonda 2, ou seja, uma amplitude de 11,3°C.

Relativamente à humidade relativa, a amplitude máxima verificada é, mais uma vez, entre a sonda 2 (45,5% HR) e a sonda 4 (77,1% HR), com um valor de 31,7% HR.

Esta variabilidade entre sondas não é um caso excecional, verificando-se esta repetibilidade de amplitudes quer nos outros equipamentos, quer no equipamento em questão durante outros períodos.

Como se observou na Figura 6, do capítulo 2, as sondas não estão dispostas de forma simétrica em ambos os lados, no entanto, seria esperado que existisse um maior equilíbrio nas condições em todo o volume do equipamento.

Os problemas que derivam desta situação são, por um lado, a impossibilidade de manter a temperatura sempre acima dos 60°C (ponto de fusão do TCA) e, por outro lado, o aumento de deformações que poderá ocorrer pela exposição da cortiça a temperaturas próximas dos 70°C.

A hipótese que surge nesta abordagem é de que a estrutura do equipamento não proporciona um só fluxo e uma só corrente de fluido, homogénea por toda a câmara. Neste sentido, é expectável que existam detalhes técnicos do ROSA Evolution que interfiram no ambiente idealizado. Para acrescentar mais um parâmetro à análise termodinâmica, calcularam-se os

valores médios das humidades absolutas das várias sondas (Gráfico 3), para o intervalo de tempo considerado anteriormente.

## Humidade (g H<sub>2</sub>O/Kg ar seco)

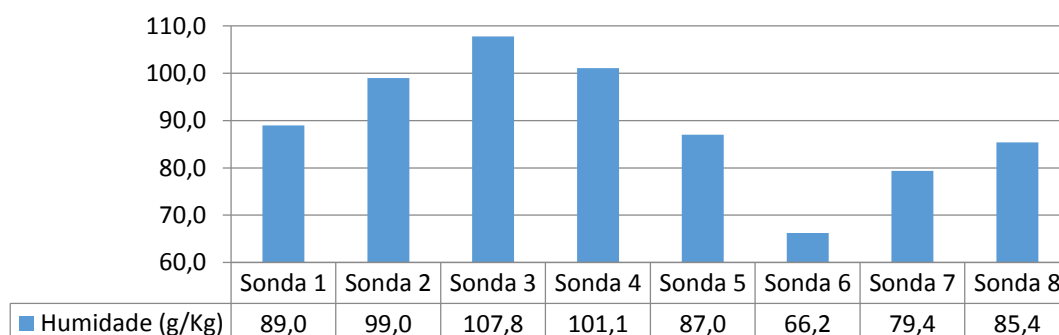


Gráfico 3 - Média da humidade absoluta medida nas 8 sondas estáticas do equipamento, durante 4 horas

Do Gráfico 3 é possível retirar novos detalhes. Primeiramente, compreende-se que, apesar de as temperaturas e humidades relativas das sondas 2 e 4 serem muito díspares, a obtenção deste novo indicador demonstra que a nesses pontos, a quantidade de água existente no ar é muito idêntica. No entanto, pelo facto de a zona abrangida pela sonda 4 sofrer um aquecimento menos vigoroso, esta apresenta uma HR mais elevada.

Outro valor em destaque é o mínimo de humidade absoluta verificado na sonda 6. Um número desajustado em relação à média das sondas, 89,4 g/kg e que poderá ser justificado com uma zona onde a extração do ar ocorre com mais intensidade. Esta teoria será ainda aprofundada mais adiante.

Finalizada a análise das médias das sondas, fica a faltar a análise da variabilidade dos valores medidos pelos transdutores, em torno do valor médio, bem como a interpretação das variações sofridas.

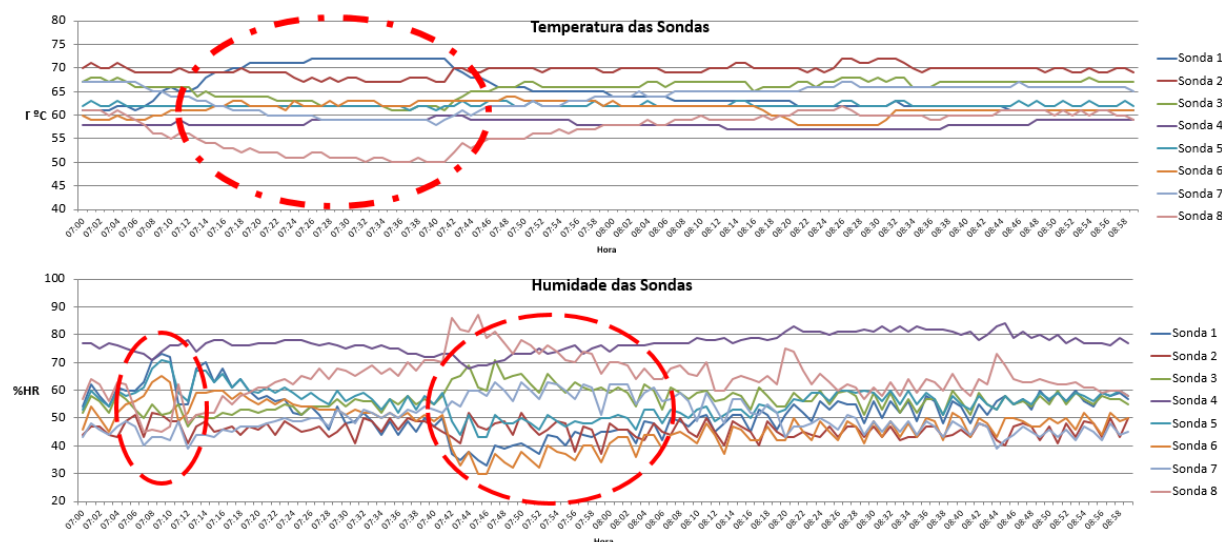


Gráfico 4 - Evolução da temperatura e humidade relativa medidas nas sondas estáticas do equipamento

É natural que os valores lidos nas sondas não se mantenham exatamente com o mesmo valor, no entanto, era expectável que as oscilações fossem idênticas ao longo do tempo. Porém, o gráfico 4 tem identificado com círculos vermelhos momentos de descontrolo de todas as sondas, que estão diretamente ligadas a operações inerentes ao processo que ocorre na moega de carga. Por ordem cronológica, o primeiro círculo da esquerda é relativo à abertura da moega



por parte do operador para verificar que não ficaram rolhas do lote que acabou de entrar no ROSA Evolution. No segundo círculo, há uma diminuição atípica da temperatura da sonda 8, coincidente com o intervalo de trinta minutos, durante o qual não são introduzidas rolhas de forma a não ocorrerem misturas do lote antigo com o lote novo. Quando é retomada a introdução de rolhas (terceiro círculo), sucede um grande variação em da leitura das sondas de humidade relativa, que se insurge durante 30 minutos, até voltar à situação estável.

Todas estas evidências relatadas, conduzem a uma situação traduzida pela Figura 10, onde se observa uma incapacidade da moega em manter a temperatura e a humidade no interior do ROSA Evolution. Por outro lado, a sonda 6, que regista humidades absolutas mais baixas, encontra-se no tapete superior, próxima da extração e na zona central, o que indicia à partida uma zona com mais escoamento de ar para as duas condutas de extração.

A análise pormenorizada da extração será feita mais adiante.

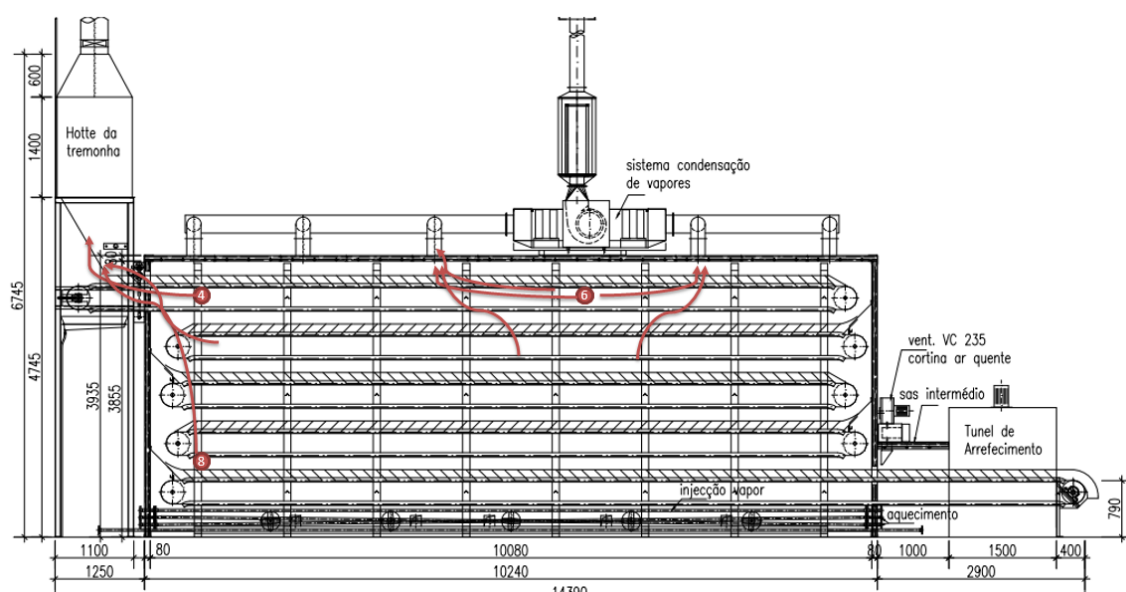


Figura 10 - Vista em corte do ROSA Evolution com linhas vermelhas a demonstrar os fluxos de ar preferenciais

Resta salientar que é feita uma calibração das sondas trimestralmente, para evitar a ocorrência de falhas na monitorização do equipamento, que possam inviabilizar a comercialização das rolhas.

#### 4.2.2 Temperatura e Humidade Relativa monitorizadas em sondas móveis

Até este momento do estudo da heterogeneidade das condições no interior do ROSA Evolution apenas se dissecaram dados adquiridos a partir de sondas estáticas. Contudo, o processo de extração de TCA compreende um deslocamento das rolhas desde a moega do tapete superior, passando por todos os restantes quatro tapetes, até sair da máquina, na parte inferior (Figura 11). Tornou-se, portanto, evidente a mais-valia e relevância da análise de dados obtidos por equipamentos que acompanhem as rolhas.

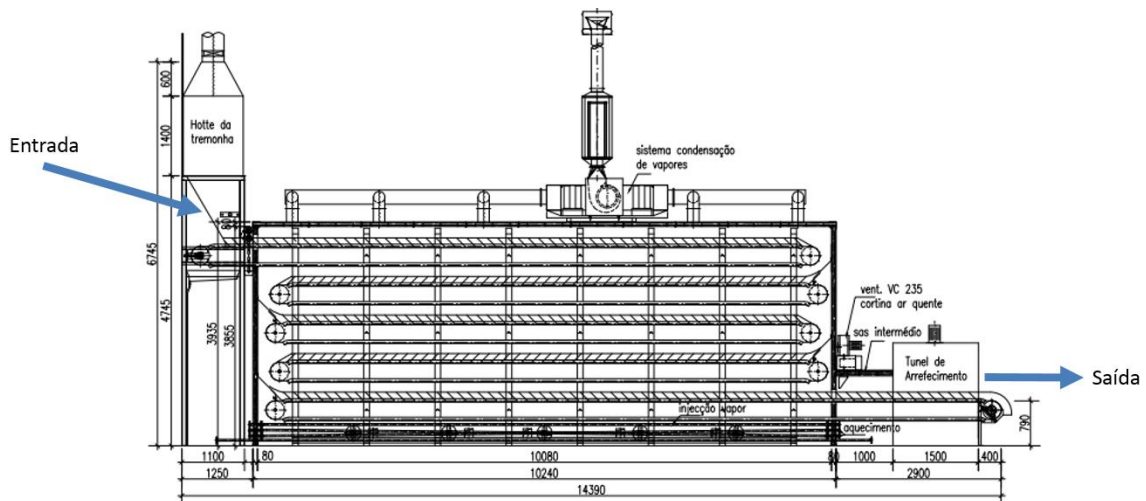


Figura 11 - Vista em corte do ROSA Evolution com destaque para a zona de entrada e saída das rolhas

A primeira dificuldade encontrada prendeu-se com o desconhecimento dos tempos em que as rolhas estavam em cada tapete. O automático permite o ajuste do tempo total do ciclo, pelo ajuste da velocidade de rotação de um único motor acoplado a um sistema de engrenagens, responsável pela movimentação de todos os tapetes.

Foi realizada uma medição experimental do tempo que decorria entre cada tapete, com o auxílio de um objeto que se pudesse facilmente distinguir aquando das mudanças de nível.

Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5 e pode-se constatar que, para um ciclo total de 240 minutos (4 horas), existe um decréscimo ao longo dos vários tapetes, com o tapete superior a demorar aproximadamente 60 minutos e o último tapete a ter uma duração de cerca de 40 minutos.

Tapete	Hora entrada	Hora de Saída	Tempo
1	14:10 h	15:10 h	60 min
2	14:26 h	15:19 h	53 min
3	14:06 h	14:53 h	47 min
4	14:26 h	14:06 h	40 min
5	14:06 h	14:46 h	40 min
<b>Total</b>			<b>240 min</b>

Tabela 8 - Cronometragem dos tempos dos tapetes do equipamento

O conhecimento da duração do processo por tapete viabiliza uma decomposição mais minuciosa dos gráficos obtidos pela passagem de sondas juntamente com as rolhas. Exemplo disso é o gráfico observável no Gráfico 5, relativamente ao mesmo período abordado das sondas estáticas.

Inicialmente, ocorre a saturação da sonda de humidade, pelo choque de temperaturas, aparecendo na aquisição de dados o valor de 100% de HR. Verifica-se também uma tendência para o decréscimo de humidade relativa ao longo do processo e, simultaneamente, um aumento da temperatura à medida que a sonda diminuiu de nível para nível.

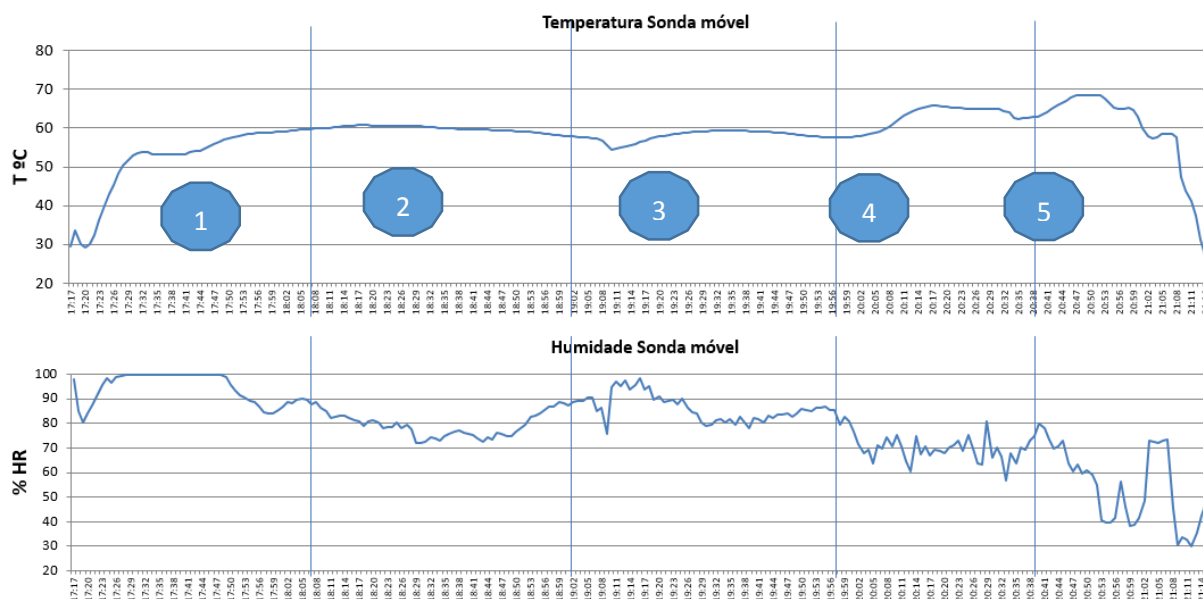


Gráfico 5 - Aquisição de dados relativos à temperatura e humidade relativa por uma sonda móvel

A forma da curva da humidade relativa distribui-se segundo várias formas parabólicas com as concavidades voltadas para cima, com os pontos menos húmidos a coincidirem no centro dos tapetes. Este facto, apoia a tese proposta anteriormente, que referia a existência de uma corrente mais forte de extração na zona central do ROSA Evolution, evidente nos baixos valores de humidade absoluta obtidos pela sonda estática 6, analisada no sub-tópico anterior.

## 4.2.3 Caudal de Extração

Apesar de não ter sido identificada inicialmente como uma possível causa crítica, no decorrer do estudo termodinâmico do equipamento considerou-se relevante o esmiuçamento da exaustão.

O ROSA Evolution tem aproximadamente  $130 \text{ m}^3$  de volume, considerando as medidas totais do equipamento. Estimando que numa situação de plena capacidade, a máquina tem 200.000 rolhas (45mm x 24mm) no seu interior, o que deverá corresponder a aproximadamente  $5 \text{ m}^3$ . Considerando que o resto da estrutura metálica ocupa  $15 \text{ m}^3$ , o espaço ocupado pelo ar terá aproximadamente  $110 \text{ m}^3$  de volume.

A Figura 12 tem representados os mecanismos de insuflação de ar, ao nível do solo e as condutas de extração na cobertura do equipamento. Existem 7 saídas de extração distribuídas pelo equipamento, contudo, apenas as três representadas a vermelho estão direcionadas para o interior da câmara onde se deslocam as rolhas. As outras quatro condutas, dispostas nos quatro cantos, garantem a renovação de ar nas caixas das engrenagens responsáveis pela rotação dos tapetes e não têm qualquer ligação ao interior.

Foi feita a medição de extração na conduta final (com recurso a um anemómetro), à saída do extrator e obteve-se um caudal de  $1900 \text{ m}^3/\text{h}$ , o que equivale a cerca de 19 renovações de ar por hora.

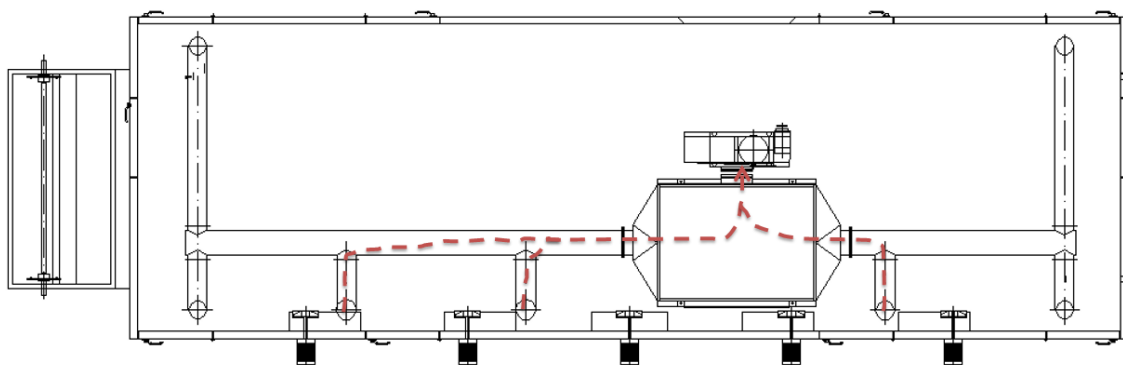


Figura 12 - Esquema do sistema de extração do ROSA Evolution, com o traço vermelho a corresponder às condutas direcionadas para o interior da câmara principal do equipamento

A colocação das condutas junto a uma das laterais do ROSA Evolution acompanha a teoria do ziguezague que o vapor e o ar deveriam fazer (Figura 11), terminado naqueles pontos. Para além disso, por ocorrerem condensações nas entradas das condutas, optou-se por colocá-la de modo a que os eventuais pingos de água que caíssem, não atingissem as rolhas, sob pena de provocar manchas (jardamento).

Segundo (McQuiston, Parker et al. 2005) e (SODECA 2014), existem vários erros na projeção e concepção das condutas de extração que inviabilizam a homogeneidade de caudais de ar em todas as saídas do equipamento.

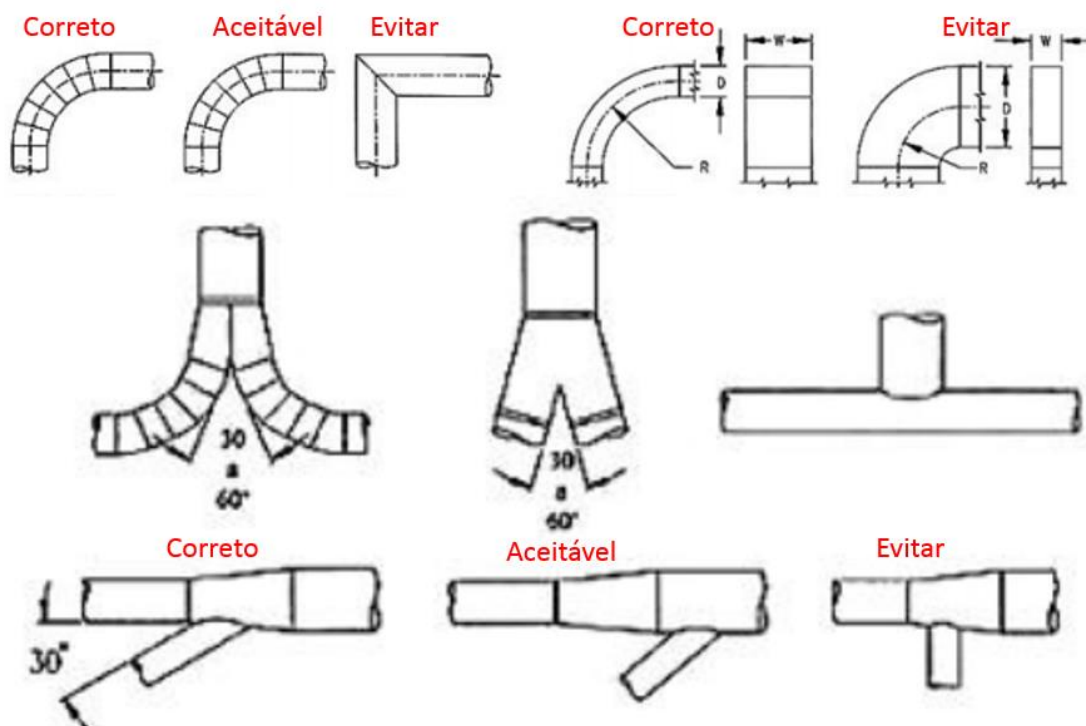


Figura 13 - Esquemas de uniões e dimensionamento de condutas de ar (SODECA 2014)

O que se observa no equipamento são bifurcações com ângulos retos e inexistência de reduções de diâmetro ao longo dos “afluentes” das condutas principais. Como se demonstra na Figura 13, a forma de minimizar as perdas de carga ao máximo e garantir o mesmo caudal de extração em todas as condutas passa por dimensionar toda a rede de acordo com os princípios apresentados na figura em questão.

Era esperado que a força de sucção da extração, aliada à insuflação dos 5 ventiladores colocados junto ao solo, promovessem o deslocamento do ar segundo a Figura 9, no entanto, a medição da velocidade do ar (com recurso a um anemómetro) ao nível dos três primeiros tapetes

junto ao solo resultou em medições inferiores a 0,01 m/s (resolução do equipamento), pelo que se observa um comportamento quase estacionário do ar interior.

#### 4.2.4 Ajuste dos Set Points

Durante o período em que decorreu o estudo, existiram várias mudanças dos Set Points (SP) definidos no autómato que controla a abertura e o fecho das válvulas, em função da média dos valores lidos instantaneamente nas sondas. Os valores de SP de humidade relativa variaram entre os 50% e os 60% e os de temperatura entre os 62°C e os 65°C. Relativamente ao tempo do processo, houve a transição de 4 horas (programa utilizado no inverno) para o programa de 2 horas (utiliza-se quando começam a surgir problemas de rolhas demasiado secas durante o processo).

O Gráfico 6 reflete as médias de resultados de redução das rolhas da eficiência, de todos os ROSA, por semana. A partir da semana 14, inclusive, começou a fazer-se a alteração para o programa de 2 horas e aumento do SP da humidade relativa para combater a falta de humidade das rolhas, sendo importante referir que as mudanças de SP e tempo de ciclo são feitas pontualmente e não semanalmente, ou seja, para condições constantes de ajuste da máquina, verificam-se diferenças de -2% (semana 14), para 33% (semana 17), ou até mesmo 79% (semana 18).

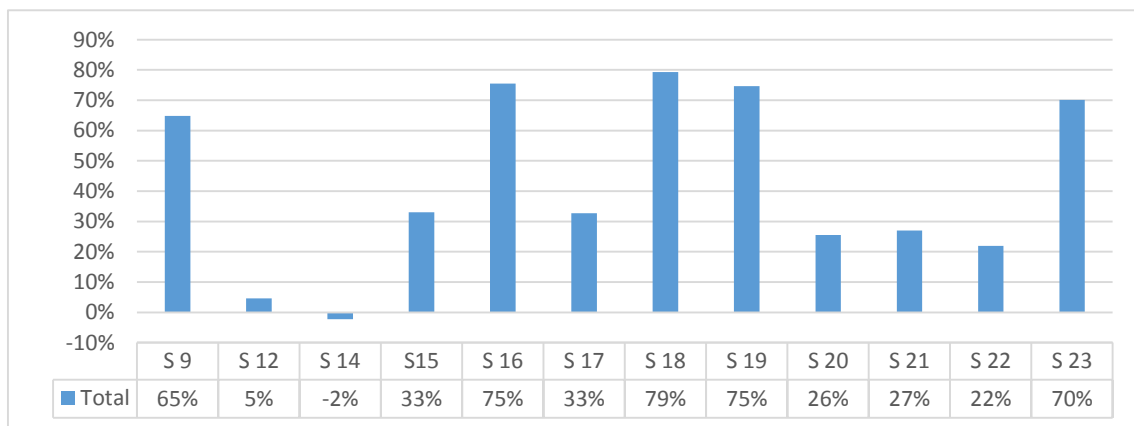


Gráfico 6 - Média de reduções de TCA desde a semana 9 até à semana 23 de 2015

Como se pode verificar, existe uma grande disparidade de resultados que, não só inviabilizam a análise causa-efeito da alteração das condições de SP e duração do processo, como sugere que a causa de tão grande variabilidade não é sustentada por estes fatores.

### 4.3 Rolhas

O problema que se põe na análise da humidade das rolhas é idêntico ao dos Set Points. Isto porque a maior variação que ocorre é de uma semana para a outra. Para demonstrar este efeito realizou-se uma ANOVA na semana 17 para 3 gamas de humidades relativa das rolhas, [0;5], [5;10] e [10;15], com  $\alpha=0,05$ .

$H_0: \mu_{[0;5]} = \mu_{[5;10]} = \mu_{[10;15]} = \mu$ , todos os valores esperados são iguais entre si

$H_1$ : Nem todos os  $\mu_i$  são iguais

	<i>G.L.</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>Estat. F</i>	<i>P-valor</i>
<b>Intervalos HR Antes</b>	2	0,558	0,279	1,595	0,220
<b>Resíduos</b>	29	5,075	0,175		

Tabela 9 - Tabela ANOVA

Deste teste obtém-se um valor de prova de 0,220, pelo que não se rejeita  $H_0$ , não sendo estatisticamente possível falar sobre diferenças nos resultados de reduções obtidos para estas três gamas de humidades relativas.

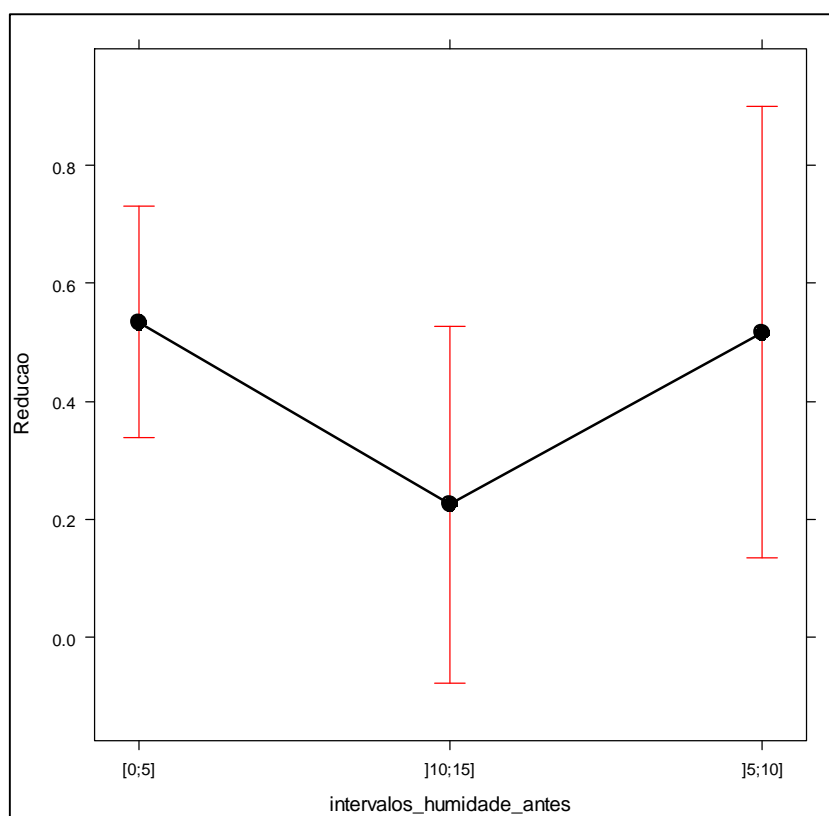


Gráfico 7 - Gráfico de efeitos por intervalos de humidade relativa

Figura 14 - Fluxograma das etapas do procedimento das rolhas da análise da eficiência

Gráfico 8 - Gráfico de efeitos por intervalos de humidade relativa

Outro fator importante a considerar, será a classe e o calibre das rolhas, bem como a lavação que precedeu a processo de extração do TCA no ROSA Evolution. Porém, as rolhas utilizadas para a realização destes testes são rolhas com TCA quantificado, após seleção dos níveis de contaminação desejáveis, tornando-se complicado garantir rolhas com todas as características desejadas.

Até à semana 16 de 2015, o lote em utilização (desde a semana 43 de 2014) para obter rolhas com contaminações conhecidas tinha sido adquirido há mais de cinco anos, pelo que o estado de degradação da cortiça e os próprios produtos químicos aplicados à lavação e revestimento dessas rolhas, na altura da sua produção, poderão já ter sofrido alterações ao longo dos anos, não sendo por isso a forma ideal de realizar um controlo do processo, que vá ao encontro da realidade atual da empresa.

Entretanto, após a semana 16 foi adquirido um lote novo para realização de teste, de forma a excluir mais este fator de potencial variabilidade.

No entanto, dado que todos estes lotes têm sido com calibre 45x24 e classe 3º, não estudar o efeito de reduções de TCA com outros tipos de rolhas.

#### 4.4 Laboratório e quantificação do TCA das rolhas

Finalizada a caracterização do equipamento, a identificação das variáveis parametrizáveis e a identificação das debilidades mecânicas face aos requisitos estabelecidos aquando da projeção da máquina, muito pouco foi possível concluir em termos de relação da redução do TCA das rolhas associadas a fatores controláveis pela equipa de engenharia de processo. Esta dificuldade pode estar associada a eventuais problemas na quantificação feita por parte das equipas envolvidas no procedimento e, por essa, razão, tornou-se relevante, avaliar essa hipótese.

##### 4.4.1 Tratamento da informação

O estudo da eficiência dos ROSA Evolution é feito em função da análise das percentagens de Redução dos níveis de TCA presentes nas rolhas, antes e após a passagem pelo processo.

Este tipo de análise é utilizado dada a impossibilidade de garantir uma gama de valores de TCA nas rolhas, antes de entrar no equipamento, sempre igual.

Há no entanto uma dificuldade que se prende com o facto de os limites de quantificação de TCA no cromatógrafo serem entre 0,5 ng/L e 20 ng/L. Isto significa que caso se utilize uma rolha com TCA inicial de 0,8 ng/L e caso ocorra redução para níveis inferiores a 0,5 ng/L, apenas se consegue estimar que a redução no mínimo de 37,5% e no máximo de 100%.

Para efeitos de análise, a equipa do processo e do laboratório estabelece que valores de TCA inferiores a 0,5 ng/L, por não serem detetados pelo cromatógrafo, são reduções de 100%. No entanto, esta estimativa dificulta em muito o trabalho de análise de fatores com influência no processo e contribui fortemente para aumentar a discrepância de resultados destas rolhas. Exemplo deste problema são as rolhas apresentadas na tabela em baixo, relativas à semana 19.

Rolha	TCA inicial	TCA final	% de Redução considerando 0,5 ng/L	% Redução considerando 0 ng/L
4554	1,2	< 0,5	58%	100%
4566	1	< 0,5	50%	100%
4583	2,1	< 0,5	76%	100%
4540	1,7	< 0,5	71%	100%
4658	0,9	< 0,5	44%	100%
4611	1,4	< 0,5	64%	100%
4643	0,8	< 0,5	38%	100%
4633	1,8	< 0,5	72%	100%
4638	0,9	< 0,5	44%	100%
4625	1,1	< 0,5	55%	100%
4656	0,8	< 0,5	38%	100%

Tabela 10 - Tabela do cálculo das Reduções de TCA assumindo 0,5 ng/L e 0 ng/L de TCA final



Por estes motivos, é importante utilizar apenas rolhas para efeitos de análise estatística com valores de TCA inicial numa gama superior, que permitam obter reduções quantificáveis.

#### 4.4.2 Procedimento de Análise de Rolhas de Eficiência

A primeira etapa para esmiuçar as variações provocadas pelas medições foi conceber um fluxograma devidamente discriminado com os passos realizados semanalmente neste protocolo “apalavrado” pelos departamentos envolvidas. O resultado está ilustrado na Figura 14. O laboratório realiza a primeira maceração e coloca as rolhas a secar à temperatura ambiente. Enquanto as rolhas secam, é feita a análise cromatográfica para obter a quantidade de TCA presente nas rolhas. Após a cortiça estar seca, as rolhas são embrulhadas em papel de alumínio, até serem enviadas para a unidade industrial. A equipa do processo retira as rolhas do papel de alumínio e coloca-as agrupadas e numeradas em sacos de rede, sendo posteriormente submetidas aos quatro equipamentos ROSA Evolution. Findo o processo, as rolhas são introduzidas no mesmo saco plástico onde tinham vindo e reenviadas para o laboratório, onde se realiza a segunda maceração e posterior análise cromatográfica.

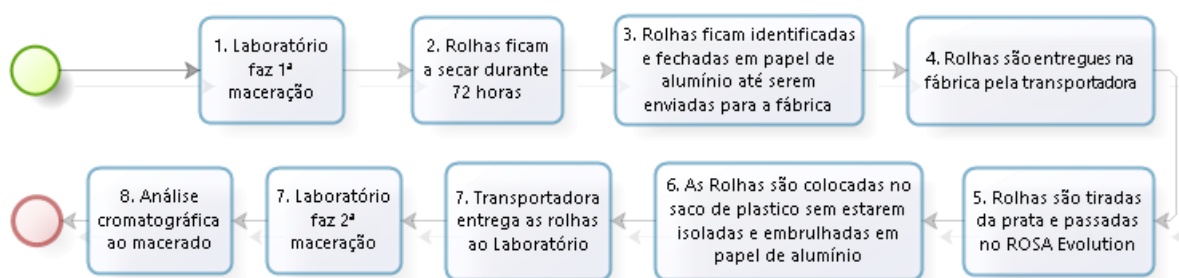


Figura 15 - Fluxograma das etapas do procedimento das rolhas da análise da eficiência

Figura 16 - Vista em corte do ROSA Evolution com destaque a vermelho dos corredores onde serão instalados os 8 ventiladores adicionais  
Figura 17 - Fluxograma das etapas do procedimento das rolhas da análise da eficiência

#### 4.4.3 Testes Brancos

De modo a verificar o correto funcionamento do processo que as rolhas da eficiência sofrem até à sua segunda quantificação, foram feitos alguns testes brancos, isto é, sem qualquer passagem no processo ROSA Evolution, para perceber qual seria a tendência de contaminação de TCA.

##### a. Teste 1

Na semana 10, decidiu-se realizar um teste branco para despistar possíveis variações ao longo do procedimento realizado. Este teste, consistiu em selecionar 10 rolhas enviadas pelo laboratório e eliminar a etapa 5, da Figura 14, retirando apenas as rolhas do papel de alumínio e enviando novamente para a segunda análise, sem submeter a cortiça ao ROSA Evolution.

Rolha	TCA 1ª análise (ng/L)	TCA 2ª análise (ng/L)	Diferença relativa de TCA
4335	10,4	4,1	0,606
4326	6,5	2,4	0,631
4324	5,5	1,6	0,709
4293	3,1	0,7	0,774
4372	1,4	0,5	0,643



4336	12,4	5,6	0,548
4296	7	3	0,571
4367	5,8	0,5	0,914
4334	3,1	0,6	0,806
4374	1,3	0,5	0,615

Tabela 11 - Resultados do teste branco realizado na semana 10

Foi efetuado um teste T emparelhado, ao valor esperado das diferenças dos valores de TCA da 1ª análise para a 2ª, ao nível de significância de 5%, utilizando para isso os valores da diferença relativa de TCA, por refletir de forma mais consistente as variações de diferentes gamas de contaminação de TCA.

<b>Soma</b>	6,818
<b>Tamanho da amostra N</b>	10
<b>Média</b>	0,682
<b>Desvio Padrão</b>	0,117
<b>Teste t</b>	
<b>H<sub>0</sub></b>	$\mu_{\Delta} = 0$
<b>H<sub>1</sub></b>	$\mu_{\Delta} > 0$
<b>Estatística de Teste</b>	<b>18,448</b>
<b>Valor de Prova</b>	<b>0,0000000092</b>

Tabela 12 - Tabela com resumo do teste t à diferença de valores esperados de TCA da 1ª e 2ª macerações

Com a Estatística de Teste a obter-se por:

$$ET = \frac{\bar{X} - \mu_0}{S/\sqrt{N}}$$

O Valor de Prova obtido na Tabela 12 permite rejeitar a hipótese nula, confirmando as suspeitas de diferenças entre as duas macerações, associadas a potenciais erros no processo.

## b. Teste 2

Na sequência destes resultados, decidiu-se (mesmo sem ter despistado as causas de variabilidade) começar a embrulhar as rolhas em papel de alumínio, aquando do envio para o laboratório. Esta medida permite excluir a hipótese sugerida e comprovada por Capone, Skouroumounis et al. (1999) sobre a capacidade do plástico em absorver o TCA, deturpando os valores de reduções que estão a ser estudados.

Foi feito um novo teste branco, mas desta vez, sem expor as rolhas diretamente no plástico do saco de envio para o laboratório. Os resultados estão apresentados na Tabela 13.

<b>Rolha</b>	<b>TCA 1ª análise (ng/L)</b>	<b>TCA 2ª análise (ng/L)</b>	<b> Diferença relativa de TCA </b>
4001	6,2	3,7	0,403
4038	4,3	2,8	0,349
4352	3	2,7	0,100
3838	2	2,4	0,200
3956	1,3	1	0,231

4351	6,2	6,7	0,081
4219	4,1	1,5	0,634
4352	3	0,7	0,767
3774	2,2	2,5	0,136
3702	1,3	2,2	0,692

Tabela 13 - Resultados do teste branco realizado na semana 11

Desta vez já ocorreram reduções positivas e negativas (aumentos) das quantidades de TCA, não se sabendo no entanto se influenciado pela não adsorção TCA pelo plástico. Apesar de os valores não serem todos orientados no sentido da redução de TCA, não invalida que continue a haver bastante variação da primeira para a segunda análise cromatográficas, exemplos disso são as rolhas 4001 e 4219 que tiveram reduções de 2,5 ng/L e 2,6 ng/L, respetivamente.

<b>Soma</b>	3,593
<b>Tamanho da amostra N</b>	10
<b>Média</b>	0,359
<b>Desvio Padrão</b>	0,256
<b>Teste t</b>	
<b>H<sub>0</sub></b>	$\mu_{\Delta} = 0$
<b>H<sub>1</sub></b>	$\mu_{\Delta} > 0$
<b>Estatística de Teste</b>	<b>4,434</b>
<b>Valor de Prova</b>	<b>0,0000815</b>

Tabela 14 - Tabela com resumo do teste t emparelhado à diferença de valores esperados de TCA da 1ª e 2ª macerações

Mais uma vez, ao nível da significância de 5%, é possível rejeitar a hipótese nula, mantendo-se evidente a existência de grande variabilidade em todo o processo de quantificação da eficiência dos ROSA Evolution.

Outra potencial causa que surgiu após a realização deste teste foi a possibilidade de erros associados à análise antes e após ROSA Evolution, por ser efetuada em cromatógrafos diferentes, com retas de calibração diferentes.

Mais uma vez, após este segundo teste, nas análises dos testes de eficiência, que já tinham incluído no procedimento a etapa de embrulhar as rolhas em papel de alumínio, estabeleceu-se que a segunda análise das macerações deveria ser feita sempre no mesmo cromatógrafo da primeira medição.

## 5. Projetos em desenvolvimento

Da análise feita ao longo da dissertação, foram propostas algumas melhorias a nível mecânico no equipamento e, foram deixados as premissas para uma abordagem com vista a melhorar a eficiência de todo o processo.

### 5.1 Melhorias Mecânicas Introduzidas

Com base no que foi demonstrado no capítulo anterior, é possível perceber que existem problemas a nível termodinâmico no interior dos equipamentos. As dificuldades mais evidentes são a incapacidade do ROSA Evolution em garantir uma homogeneidade das condições de temperatura e humidade relativa ao longo de toda a câmara do equipamento.

As hipóteses mais prováveis seriam o facto de a extração estar mal dimensionada e, num equipamento em que se exige uma temperatura não muito superior a 60°C para não deformar a rolha, nem muito inferior a esse valor para não dificultar a extração de TCA é essencial melhorar este aspeto.

Nessa medida, foi exposta esta situação às equipas de Produção e Processo e achou-se conveniente fazer alterações num dos equipamentos para perceber qual seria o impacto.

As melhorias propostas foram então:

- Instalação de nova rede de condutas de extração devidamente dimensionada, garantindo que todos as saídas de ar de dentro da máquina têm um caudal idêntico.
- Instalação de 8 ventiladores no interior do equipamento, que possibilitem o ajuste individual da frequência de rotação de cada um dos motores. Com esta proposta, pretende-se promover a inexistente agitação do ar que é feita apenas pela convecção natural. Esta agitação permitirá garantir condições muito mais homogêneas nas leituras das sondas, compensando os pontos onde havia grandes quedas de temperatura e aumentos de humidade relativa. Estes ventiladores serão instalados a vários níveis do equipamento, nas zonas livres identificadas a vermelho na Figura 15.

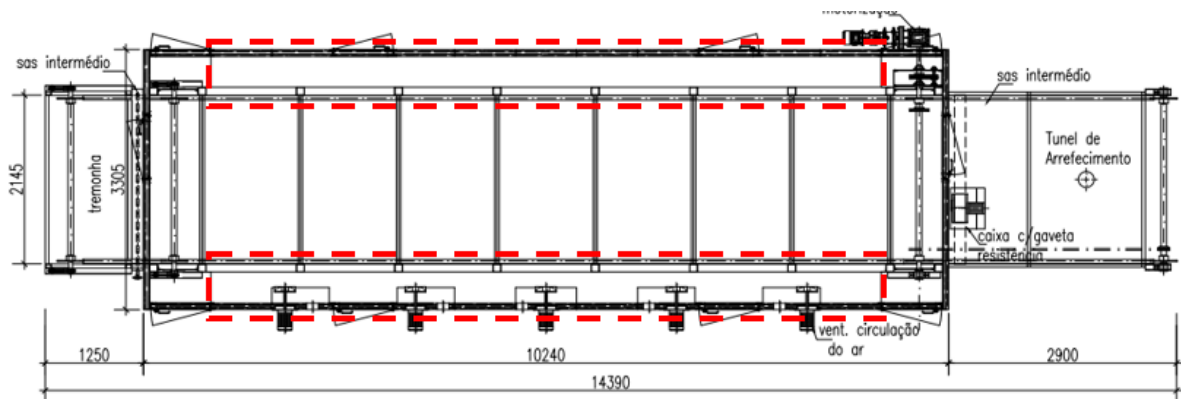


Figura 18 - Vista em corte do ROSA Evolution com destaque a vermelho dos corredores onde serão instalados os 8 ventiladores adicionais

Figura 19 - Vista em corte do ROSA Evolution com destaque a vermelho dos corredores onde serão instalados os 8 ventiladores adicionais

Ambas as melhorias apresentadas foram adjudicadas pela empresa e a data prevista da instalação é a semana 28 de 2015.

Estas intervenções não garantem a melhoria da eficiência do equipamento só por si, até porque, como se verificou, existem várias questões relativas aos métodos de quantificação que terão que ser ainda resolvidos para ser possível estudar ao pormenor o impacto desta alteração.

No entanto, após estarem resolvidos os problemas do procedimento de quantificação das rolhas da eficiência, será possível estudar com maior detalhe o impacto da alteração de Set Points do ROSA Evolution, homogeneizar as condições no interior e garantir a repetibilidade das condições do processo em ciclos consecutivos.

### 5.2 Eliminação dos erros de quantificação do TCA

Numa fase mais avançada da dissertação, iniciou-se mais um projeto em parceria com uma entidade externa, com vista a melhorar a eficiência do processo ROSA Evolution, partindo de premissas que já tinham começado a ser estudadas, nomeadamente os testes brancos realizados no laboratório.

A realização destes testes pretende desmistificar situações de possível variabilidade das quais não existem certezas, tais como:

- Possíveis contaminações nos instrumentos laboratoriais utilizados pelo Laboratório;
- Variabilidade entre cromatógrafos, para a mesma solução contaminada com TCA;

Estão ainda a ser despistados os seguintes fatores:

- Variabilidade do próprio cromatógrafo perante um mesmo macerado;
- Variabilidade da primeira para a segunda maceração, para despistar eventuais contaminações ou extrações de TCA no processo de secagem das rolhas.

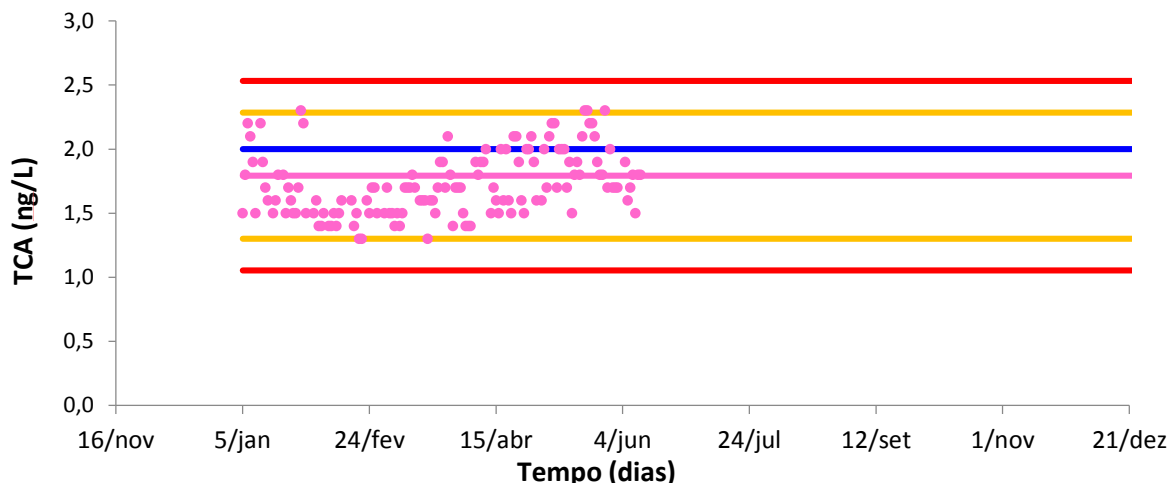


Gráfico 9 - Carta de controlo do cromatógrafo ECD9, desde o início do ano de 2015

Figura 20 - Esquema do protótipo em desenvolvimento, sem a parede frontal

- Estudo da forma como é feito o controlo do processo do laboratório, para despistar situações que possam não estar a ser interpretadas da melhor forma. Por exemplo, no gráfico 8, relativo à carta de controlo que é feita com base num padrão de TCA teórico com 2 ng/L ao início de todos os dias, é possível verificar que existem algumas incongruências. De acordo com a Norma ISO 7870-2:2013, é possível verificar que este processo pode estar em vários momentos fora de controlo. Isto

porque a carta viola a regra relativa aos nove pontos consecutivos de um mesmo lado da linha central e a regra dos seis pontos consecutivos em sentido ascendente ou descendente, por exemplo.

Quando se conseguir reduzir ao mínimo os fatores variabilidade do processo de quantificação das rolhas da eficiência, será possível partir para uma análise mais aprofundada do equipamento ROSA Evolution.

### 5.3 Trabalhos Paralelos de Desenvolvimento de Novo Equipamento

Já numa etapa final da dissertação, surgiu a ideia e necessidade de criar um novo processo na produção das rolhas.

Este processo seria realizado entre a brocagem e os acabamentos mecânicos. Atualmente, não existe um processo entre estas duas etapas, no entanto, as rolhas ficam a estabilizar numa estufa a 40°C durante 24 horas para perder humidade suficiente para os acabamentos mecânicos poderem ser realizados nas melhores condições. Uma das vantagens a nível produtivo seria o facto de diminuir o nível de rolhas em produção (Work In Progress) em 14%. Isto porque atualmente existem cerca de 20 milhões de rolhas em processo produtivo provenientes das brocas, das quais 2,8 milhões estão na estufa de estabilização.

Este processo teria 3 objetivos principais, ordenados por ordem de relevância:

1. Reduzir a Humidade Relativa das rolhas para valores entre 6% a 8%;
2. Sujeitar a rolha a condições agressivas de temperatura, por forma a libertar tensões e obter um nível de deformação que após retificação não volte a surgir;
3. Volatilizar TCA das rolhas;

O objetivo principal é reduzir a humidade relativa da cortiça, permitindo um fluxo contínuo das rolhas que saem das brocas com humidades relativas médias de 11%, eliminando a formação de um stock de 24 horas de produção na estufa.

Relativamente ao segundo objetivo, pretende-se sujeitar a rolha a condições de temperatura superiores às que esta sofrerá durante o resto das etapas do processo produtivo. Espera-se que a rolha deforme, por atingir temperaturas em torno dos 80°C. Esta deformação será corrigida para dentro da especificação da rolha cilíndrica após sujeita à retificação mecânica.

Autores como (Gibson and Ashby 1997) e (Rosa, Pereira et al. 1990) estudaram a curva de carga-deformação da cortiça ou o efeito do banho com água a ferver na deformação dimensional e massa volúmica do material. Neste sentido, está a ser testada a introdução de vapor de água a elevadas temperaturas como agente de deformação, fazendo a cortiça ultrapassar o seu limite de deformação elástica, promovendo um novo limite, a condições mais agressivas.

Atualmente verifica-se a ocorrência de papinhos (pequenas saliências na superfície da rolha) em aproximadamente 3 a 5% de todos os lotes que terminam o processo produtivo da fábrica. Estes papinhos não sendo considerados defeitos críticos, estas rolhas são penalizadas na classe visual. Isto é, uma rolha de classe 1º, com o aparecimento de papinhos passa a 2º, perdendo também valor comercial.

O terceiro objetivo passa por forçar a extração de TCA. Naturalmente, os processos de extração de TCA só promovem a saída do composto que está mais à superfície. (TCA migrável). O que significa que após os acabamentos mecânicos há a possibilidade de ter sido removida a primeira camada superficial da rolha e voltar a existir de novo zonas da rolha contaminadas.

Para fazer testes que validem o processo para se iniciar a construção de um equipamento adequado para o efeito, começou-se por adaptar uma máquina com capacidade para 30.000

rolhas utilizada na lavagem de rolhas, conforme se pode observar na Figura 16. As adaptações foram as seguintes:

- Criação de um sistema de injeção de vapor de água, da rede da fábrica, pelo interior do veio central da máquina que é perfurado;
- Instalação de um pequeno reator que permita misturar ao vapor introduzido ar comprimido para baixar a temperatura, água para aumentar a humidade;

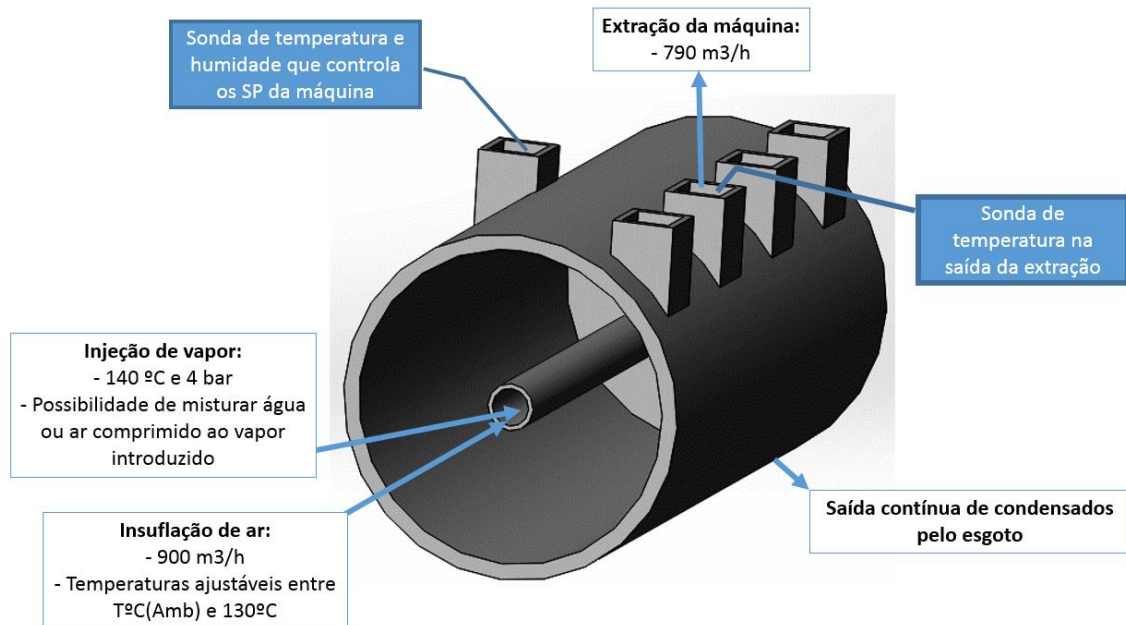


Figura 21 - Esquema do protótipo em desenvolvimento, sem a parede frontal

Figura 22 - Esquema do protótipo em desenvolvimento, sem a parede frontal

- Instalação de uma bomba peristáltica que permita injetar no reator produtos químicos, como álcool etílico.
- Instalação de dois transdutores de temperatura (PT100), um na saída de exaustão e outro no lado oposto.
- Sistema de esgoto para recolha de condensações, para evitar o aparecimento de manchas nas rolhas (jardamento).
- Instalação de um sistema de insuflação de ar quente ou frio pelo veio, para realizar a etapa de secagem.
- Criação de isolamento do tambor, para aumentar a velocidade e capacidade de aquecimento da máquina em resposta aos programas definidos.
- Instalação de um sistema de extração que garante 300 renovações de toda a massa de ar do tambor por hora, considerando o tambor vazio. Significa que com as 30.000 rolhas, o tambor está a 80% da sua capacidade, aumentando o número de renovações para mais de 500 por hora.

Com este equipamento, tornou-se possível garantir uma homogeneização das condições no interior do tambor, quer pela constante rotação das rolhas, quer pelo facto de se tratar de um sistema fechado, do tipo cápsula, e não promover tantas perdas de energia.

Até à data já foram feitos 22 testes, dos quais nenhum apresentou reduções de TCA inferiores a 55 % após os acabamentos mecânicos.

Para além disso, não se verificou em nenhum dos testes o aparecimento de rolhas com papinhos no final do processo produtivo.

No Anexo 3, pode ver-se um exemplo de um plano de experiência, e no Anexo 4, os ensaios dimensionais e de humidade relativa realizados em todas as experiências.

Outra das vantagens que este processo poderá trazer, é permitir que a rolha seja submetida noutras etapas do processo, nomeadamente no ROSA Evolution, a condições de temperatura mais elevada (que melhora a extração de TCA) sem sofrer deformações.

## 6. Conclusão

Neste projeto, foi possível ter a percepção da dificuldade que a indústria da cortiça enfrenta, quer a nível de processo, quer a nível de compreensão química acerca do 2,4,6-Tricloroanisol. É um dos principais inimigos dos produtores de rolhas (mais de 50% das reclamações da Amorim&Irmãos são por problemas sensoriais associados ao TCA) e dos engarrafadores de vinho, que só nas últimas duas décadas começaram a dar especial atenção a este problema.

As exigências do mercado e a forte concorrência obrigam a um maior investimento no estudo dos processos atuais e na criação de medidas para melhorar a sua eficiência.

Apesar de os resultados dos testes da eficiência apontarem para um processo que segue a distribuição normal com média de 44,9% de eficiência de extração de TCA, há uma elevada variabilidade com uma amplitude máxima entre semanas e equipamentos de 81,6%.

Não existem diferenças relevantes entre os quatro equipamentos testados, no entanto, quando se comparam os resultados relativos a semanas consecutivas existe uma grande disparidade de resultados. Exemplo disso é a semana 4 que apresentou uma média de 16,2% de redução, contra os 84,6% de redução da semana 6.

A análise mecânica ao ROSA Evolution expôs uma série de evidências que demonstram as debilidades termodinâmicas do equipamento. O indevido dimensionamento das condutas de extração e a incapacidade dos mecanismos de insuflação de ar em garantir condições homogêneas no interior da câmara diminuem a eficácia da máquina em promover a extração de TCA.

A análise mais aprofundada dos ajustes possíveis dos Parâmetros programáveis no ROSA Evolution fica condicionada pelas questões mecânicas levantadas. Isto porque se verifica que para os mesmos Set Points definidos, em dois ciclos consecutivos do processo, não se consegue garantir condições reais idênticas.

Do mesmo modo, houve grandes dificuldades nesta fase, em aprofundar a influência da humidade relativa, calibre e classe das rolhas, pelo facto de se utilizarem sempre rolhas provenientes do mesmo lote que o laboratório utiliza em testes deste tipo.

O estudo da sequência de operações seguida pelas rolhas da eficiência desde a primeira maceração, até à passagem pelo ROSA Evolution e finalmente segunda cromatografia, revelou mais uma origem de variabilidade nos resultados da eficiência. Surgiu a hipótese de se estarem a introduzir variações por não se isolar as rolhas em papel de alumínio após a passagem nos equipamentos e pelo facto de não ser utilizado o mesmo cromatógrafo para fazer as duas macerações (antes e após processo ROSA Evolution).

Há ainda a possibilidade de existirem contaminações dos materiais utilizados pelo laboratório na preparação das macerações e da cromatografia, que ainda estão a ser analisados, mas podem incrementar a variabilidade do processo.

Para tentar solucionar todos estes aspetos, estão em curso vários projetos internos e outros com apoio de entidades externas, com vista a encontrar soluções para a otimização do processo e procedimento de controlo.

Estão também adjudicadas algumas alterações mecânicas que permitirão melhorar o controlo sobre o equipamento.

Existe ainda um projeto paralelo de um novo equipamento para um processo entre as brocas e os acabamentos mecânicos, que para além de reduzir o *Work in Progress* em 14%, poderá trazer vantagens indiretas na solução deste problema. Por apoiar a redução de TCA das rolhas e, ao mesmo tempo, permitir elevar as condições do ROSA Evolution sem deformar as rolhas, melhorando assim a performance de extração do TCA.



Finalmente, com a conjugação de todos estes fatores, destaca-se a importância de solucionar numa fase inicial os problemas associados à quantificação das rolhas da eficiência, quer a nível de procedimentos, quer a nível de análise cromatográfica, por forma a permitir o aprofundamento do estudo do impacto dos fatores que estão diretamente associados ao ROSA Evolution.

Esta dissertação revelou-se importante para a empresa e para a resolução do problema, por levantar questões e dúvidas sobre o processo, em aspetos que de outra forma não seriam considerados tão pertinentes. As conclusões verificadas foram e são um bom ponto de partida para os projetos que se foram começando a desenvolver e que, para satisfação de todos, deverão culminar no sucesso do projeto de melhoria da eficiência do ROSA Evolution.

## Referências

- APCOR. "Processo - Do Montado à Garrafa." from <http://www.apcor.pt/artigo/cortica-do-montado-a-garrafa.htm>.
- APCOR (2010). Cortiça. Cultura, Natureza, Futuro. - Qualidade. C. I. B. 2010, APCOR.
- APCOR (2011). Manual Técnico Rolhas. APCOR.
- Ashrae (2013). 2013 ASHRAE Handbook: Fundamentals, ASHRAE.
- Cabral, M. (2013). "A importância da quantificação de 2,4,6- TCA em rolhas de cortiça por GC acoplado a SPME." Amorim & Irmãos, S. A.
- Capone, D. L., et al. (1999). "Absorption of chloroanisoles from wine by corks and by other materials. ." Australian Journal of Grape and Wine Research **5**: 91–98.
- Coque, J. J. R., et al. (2006). "Causes and Origins of Wine Contamination by Haloanisoles."
- Gibson, L. and M. Ashby (1997). "Cellular Solids: Structure and Properties, 2nd." Cambridge University Press: Cambridge.
- Guimarães, R. C. and J. A. S. Cabral (2007). Estatística, McGraw-Hill.
- McQuiston, F. C., et al. (2005). Heating, Ventilating, and Air Conditioning: Analysis and Design, John Wiley & Sons.
- Montgomery, D. C. and G. C. Runger (2012). Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros, LTC.
- Pereira, C. and L. Gil (2006). "O Problema do Odor a Mofo nas Rolhas de Cortiça e Processos para a sua Redução/Eliminação." Silva Lusitana **14**: 101-111.
- Rosa, M., et al. (1990). "Wood and Science." **22(2): 149-164**.
- Simpson, R. F. and M. A. Sefton (2007). "Origin and fate of 2,4,6-trichloroanisole in cork bark and wine corks." Australian Journal of Grape and Wine Research **13**: 106–116.
- SODECA (2014). "Lista de Preços."

### Anexo 1: Cálculo da Função $S(x)$ e $F_0(x)$ para a realização do Teste Kolmogorov-Smirnov Lilliefors

n	Rtotal	S (Xn)	F0 (Xn)	S(Xn)-F0 (Xn)
1	-25,4	0,014	0,002644	0,012
2	-9,1	0,029	0,016092	0,013
3	-5,9	0,043	0,021945	0,022
4	-4,2	0,058	0,025726	0,032
5	6,9	0,072	0,065874	0,007
6	10,3	0,087	0,08498	0,002
7	10,5	0,101	0,086222	0,015
8	12,8	0,116	0,101485	0,014
9	14,7	0,130	0,115509	0,015
10	16,5	0,145	0,130015	0,015
11	20,2	0,159	0,163665	0,004
12	21	0,174	0,171625	0,002
13	21,1	0,188	0,172637	0,016
14	23	0,203	0,192587	0,010
15	24,9	0,217	0,213885	0,004
16	25,1	0,232	0,216204	0,016
17	31,7	0,246	0,30042	0,054
18	32	0,261	0,304574	0,044
19	32,4	0,275	0,310153	0,035
20	33,3	0,290	0,322864	0,033
21	33,6	0,304	0,327148	0,023
22	33,8	0,319	0,330017	0,011
23	35,9	0,333	0,360718	0,027
24	36,4	0,348	0,368172	0,020
25	36,6	0,362	0,371167	0,009
26	37,8	0,377	0,389298	0,012
27	39,6	0,391	0,416941	0,026
28	40,2	0,406	0,426255	0,020
29	40,6	0,420	0,432487	0,012
30	40,8	0,435	0,435609	0,001
31	41	0,449	0,438736	0,011
32	43,3	0,464	0,474918	0,011
33	45,3	0,478	0,506561	0,028
34	46,5	0,493	0,52554	0,033
35	47,2	0,507	0,536586	0,029
36	47,3	0,522	0,538163	0,016
37	47,3	0,536	0,538163	0,002
38	47,9	0,551	0,547605	0,003
39	48	0,565	0,549177	0,016
40	49,5	0,580	0,57264	0,007
41	49,6	0,594	0,574196	0,020
42	49,7	0,609	0,575751	0,033
43	51,2	0,623	0,598921	0,024
44	51,8	0,638	0,608097	0,030
45	52,3	0,652	0,615698	0,036

## Análise da Eficiência de um Processo Industrial

46	52,7	0,667	0,621748	0,045
47	54	0,681	0,641196	0,040
48	61,1	0,696	0,740012	0,044
49	61,3	0,710	0,742579	0,032
50	61,8	0,725	0,74894	0,024
51	63	0,739	0,763859	0,025
52	64,4	0,754	0,78063	0,027
53	65,5	0,768	0,793313	0,025
54	66,2	0,783	0,801153	0,019
55	67,1	0,797	0,810965	0,014
56	68,1	0,812	0,82151	0,010
57	69,9	0,826	0,839538	0,013
58	73,1	0,841	0,868544	0,028
59	73,3	0,855	0,870228	0,015
60	75,4	0,870	0,887013	0,017
61	75,9	0,884	0,89077	0,007
62	76,7	0,899	0,896594	0,002
63	76,7	0,913	0,896594	0,016
64	77,3	0,928	0,900811	0,027
65	77,3	0,942	0,900811	0,041
66	82,2	0,957	0,930646	0,026
67	87	0,971	0,952647	0,018
68	90,2	0,986	0,963916	0,022
69	91,9	1,000	0,968945	0,031

**Anexo 2: Dados da percentagem de redução organizados por ROSA Evolution (S43-S6)**

R1	R2	R3	R4	Semana
49,7	47,3	47,2	31,7	43
36,4	33,6	20,2	-9,1	44
47,3	65,5	36,6	21	45
68,1	48	46,5	32	46
-4,2	10,5	14,7	6,9	47
75,4	75,9		76,7	48
52,3	51,2	47,9	51,8	49
61,3	63	45,3	40,8	50
90,2	67,1	77,3	37,8	51
23	21,1	35,9	52,7	2
61,8	33,3	39,6	33,8	3
12,8	25,1	16,5	10,3	4
73,3	43,3	49,5	64,4	5
82,2	91,9	87	77,3	6

### Anexo 3: Relatório de Experiência N°21

Experiência N°: 21	Plano experiência	Data: 15/06/2015
Descrição: Aplicação de Vapor nas rolhas, com máquina de lavação adaptada		Local: AI
Realizado por: Ricardo Soares, Mário Silva		Supervisão: Diana Dias

#### 1) Condições do programa

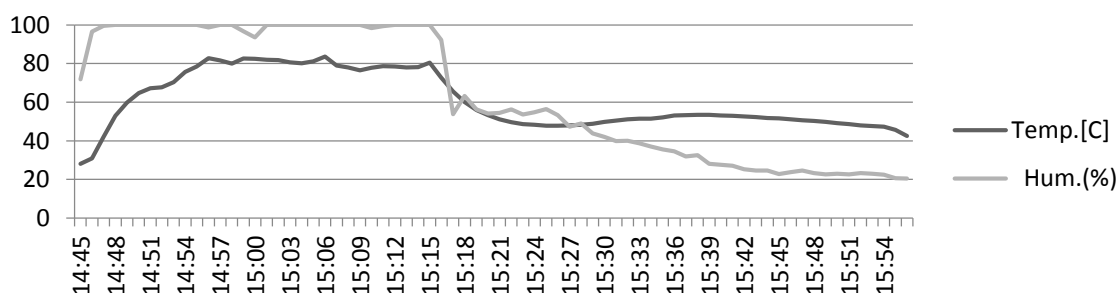
**Quantidade de Rolhas:** +/- 27.000 rolhas (Raça, saída das brocas)

**Set Point da Máquina:** abertura contínua das válvulas até aos 75°C (com histerese de 2°C).

**Temperatura do vapor no misturador:** +/- 130°C (ao fim 3 minutos)

**Programa:**

ETAPA	TEMP O	REPETIÇÃO S	DESCRIÇÃO
VAPOR + ÁCIDO SULFÂMICO	10	1x	Ácido a 3 L/h
VAPOR + ETANOL	10	1x	Etanol a 3 L/h
VAPOR	10	1x	Vapor s/ água a 140°C
AQUECIMENTO	15 min	1x	Ar quente e seco
ARREFECIMENTO	25 min	1x	Ar frio e seco




#### 2) Análise de TCA

**Rolhas positivas:**

ROLHA	TCA IN	TCA FINAL	%REDUÇÃO
5670	6,3	1,4	77%
5545	5,2	1,7	68%
5606	3,7	1,4	62%
5495	7,5	1,5	80%
117 (S24)	2,6	1	62%
129 (S24)	2,7	1	64%
13 (S24)	2,7	0,9	67%
5346	3	0,5	83%

## Anexo 4: Exemplo de controlo dimensional relativo à Experiência 8

Análise **dimensional** antes do programa

 <b>AMORIM</b>	<b>RELATÓRIO DE ENSAIOS</b> <b>Nº 2015/10596 - Estudos</b>	<b>AMORIM IRMAOS, S.A.</b> <i>teste 8</i> <i>1º ensaio</i>
--	---	--

<b>Ciente:</b> A&I <b>Produto:</b> Natural <b>Lavação:</b> S/Lavação <b>Acabamento:</b> Normal <b>OF:</b>	<b>Calibre (mm):</b> 45 X 24 <b>Marcação:</b> <b>Quantidade:</b> 60 <b>Encomenda nº:</b> <b>Inspeção:</b> 14-05-2015	<b>País:</b> PORTUGAL <b>Classe:</b> 3º <b>Tratamento:</b> <b>Enc. Cliente:</b> <b>Expedição:</b> 14-05-2015
---	--	--

**Humidade / Dimensões - Resultados Estatísticos**

	Humidade:	14-05-2015	Rejeitado
	Dimensões:	14-05-2015	Aprovado

	Método	Amostra	Média	Max	Min	D. P.	Amp	>LS	<LI	Especificação
Humidade	ME.GR.DCQ.04	60	7,4	11,0	4,4	1,91	6,6	22	0	(4 - 8)
Comprimento:	ME.GR.DCQ.18	60	45,2	45,5	44,9	0,15	0,7	0	0	(44 - 46)

Diâmetro Médio:	24,0	24,2	23,7	0,09	0,5	0	0	(23,5 - 24,5)
Ovalidade:	0,07	0,63	0,00	0,09	0,63	0		(0 - 0,7)

Humidade Relativa em %, Dimensões em mm LS/LI- Limite Sup/Inferior

**Apreciação Global**

<b>Resultado Final:</b> Condicional	<b>Data Emissão:</b> 14-05-2015
<b>Observações:</b>	
<b>Responsável (DQ):</b> João Vasco Almeida	

**Registo de Resultados**

#	Humidade %	#	Comp. mm	Diâmetro			Oval. mm
				D1 mm	D2 mm	DMédio mm	
1	7,7	1	45,28	24,12	24,03	24,08	0,09
2	11,0	2	45,21	24,08	24,08	24,08	0,00
3	7,5	3	44,94	23,94	23,97	23,96	0,03
4	9,2	4	44,99	23,94	24,05	24,00	0,11
5	8,3	5	44,94	23,94	23,87	23,91	0,07
6	8,5	6	45,18	23,98	24,08	24,03	0,10
7	11,0	7	45,20	24,01	24,04	24,03	0,03
8	5,5	8	45,24	23,91	24,04	23,98	0,13
9	8,4	9	45,13	23,93	24,03	23,98	0,10



Nota: Os resultados dos ensaios apenas dizem respeito aos itens ensaiados.  
Este relatório só pode ser reproduzido integral ou parcialmente de acordo com a empresa.

Nº 2015/10596 - Estudos  
Página 1 de 2


#	Humidade
	%
10	5,1
11	5,2
12	7,0
13	7,4
14	5,9
15	11,0
16	7,0
17	7,7
18	6,7
19	5,7
20	11,0
21	8,4
22	4,4
23	5,3
24	4,7
25	7,1
26	11,0
27	6,4
28	7,2
29	5,4
30	8,3
31	5,9
32	8,9
33	5,0
34	8,3
35	9,9
36	11,0
37	6,0
38	4,5
39	9,8
40	4,9
41	8,5
42	6,9
43	7,3
44	5,3
45	5,6
46	8,2
47	7,2
48	6,3
49	10,3
50	7,1
51	6,5
52	7,9
53	6,9
54	6,6
55	6,1
56	9,6
57	5,1
58	8,9
59	9,4
60	5,2

#	Comp. mm	Diâmetro			Oval. mm
		D1 mm	D2 mm	DMédio mm	
10	45,40	24,01	24,09	24,05	0,08
11	45,44	24,10	24,21	24,16	0,11
12	45,11	23,95	23,94	23,95	0,01
13	45,13	23,92	23,92	23,92	0,00
14	45,42	24,01	24,06	24,04	0,05
15	45,09	23,97	23,98	23,98	0,01
16	45,11	23,88	24,01	23,95	0,13
17	45,22	23,96	24,04	24,00	0,08
18	45,25	23,89	24,02	23,96	0,13
19	45,30	24,05	24,10	24,08	0,05
20	45,11	23,93	23,99	23,96	0,06
21	44,93	24,09	23,88	23,99	0,21
22	45,38	24,19	24,17	24,18	0,02
23	45,36	24,13	24,14	24,14	0,01
24	45,52	24,18	24,18	24,18	0,00
25	45,23	24,06	24,02	24,04	0,04
26	44,95	23,93	23,98	23,96	0,05
27	45,34	24,00	24,08	24,04	0,08
28	45,00	23,84	24,01	23,93	0,17
29	45,39	24,02	24,16	24,09	0,14
30	45,27	23,81	23,97	23,89	0,16
31	45,30	24,11	24,06	24,09	0,05
32	45,18	24,00	24,07	24,04	0,07
33	45,43	24,07	24,08	24,08	0,01
34	45,26	24,12	24,14	24,13	0,02
35	45,06	23,94	23,91	23,93	0,03
36	44,98	23,90	23,94	23,92	0,04
37	45,29	24,03	24,09	24,06	0,06
38	45,43	24,17	24,19	24,18	0,02
39	44,87	24,01	23,38	23,70	0,63
40	45,30	24,01	23,90	23,96	0,11
41	45,13	23,98	24,05	24,02	0,07
42	45,28	24,05	24,05	24,05	0,00
43	45,12	23,98	23,97	23,98	0,01
44	45,22	24,02	24,04	24,03	0,02
45	45,33	23,79	24,07	23,93	0,28
46	45,21	24,14	24,12	24,13	0,02
47	45,23	24,07	24,04	24,06	0,03
48	45,28	23,79	23,98	23,89	0,19
49	45,15	23,94	23,86	23,90	0,08
50	45,22	24,04	24,06	24,05	0,02
51	45,27	24,05	24,07	24,06	0,02
52	45,16	23,94	24,02	23,98	0,08
53	44,99	23,97	23,98	23,98	0,01
54	44,96	23,89	23,77	23,83	0,12
55	45,12	24,00	24,04	24,02	0,04
56	45,13	23,92	23,96	23,94	0,04
57	45,26	24,15	24,15	24,15	0,00
58	44,91	23,96	23,95	23,96	0,01
59	45,16	23,97	24,05	24,01	0,08
60	45,39	24,10	24,17	24,14	0,07

teste 8  
1º Curso



## Análise dimensional após o Programa

	<b>RELATÓRIO DE ENSAIOS</b>		AMORIM IRMAOS, S.A.
	<b>Nº 2015/10596 - Estudos</b>		

Cliente:	A&I	País:	PORTUGAL
Produto:	Natural	Calibre (mm):	45 X 24
Lavação:	S/Lavação	Classe:	3º
Acabamento:	Normal	Marcação:	
OF:		Quantidade:	60
		Enc. Cliente:	
		Encomenda nº:	
		Inspecção:	14-05-2015
		Expedição:	14-05-2015

## Humidade / Dimensões - Resultados Estatísticos

Humidade:		14-05-2015	Rejeitado
Dimensões:		14-05-2015	Rejeitado

	Método	Amostra	Média	Max	Min	D. P.	Amp	>LS	<LI	Especificação
Humidade	ME.GR.DCQ.04	60	11,0	11,0	11,0	0,00	0,0	60	0	( 4 - 8 )
Comprimento:	ME.GR.DCQ.18	60	45,9	47,0	45,4	0,30	1,7	16	0	( 44 - 46 )

Diâmetro Médio:	24,3	24,8	24,0	0,14	0,9	1	0	( 23,5 - 24,5 )
Ovalidade:	0,17	0,90	0,00	0,16	0,90	1		( 0 - 0,7 )

Humidade Relativa em %, Dimensões em mm

LS/LI- Limite Sup/Inferior

## Apreciação Global

Resultado Final:	Em Processo	Data Emissão:	14-05-2015
Observações:			
Responsável (DQ):	João Vasco Almeida		

## Registo de Resultados

#	Humidade	#	Comp.	Diâmetro			Oval.
				D1	D2	DMédio	
	%		mm	mm	mm	mm	mm
1	11,0	1	46,09	24,27	24,30	24,29	0,03
2	11,0	2	46,14	24,21	24,30	24,26	0,09
3	11,0	3	45,98	24,35	24,25	24,30	0,10
4	11,0	4	46,12	24,34	24,52	24,43	0,18
5	11,0	5	45,69	24,33	24,16	24,25	0,17
6	11,0	6	46,10	24,33	24,44	24,39	0,11
7	11,0	7	45,59	24,33	24,34	24,34	0,01
8	11,0	8	46,37	24,18	24,58	24,38	0,40
9	11,0	9	46,06	24,12	24,47	24,30	0,35



Nota: Os resultados dos ensaios apenas dizem respeito aos itens ensaiados.  
Este relatório só pode ser reproduzido integral ou parcialmente de acordo com a empresa.

#	Humidade	#	Comp.	Diâmetro			Oval.
	%			D1	D2	DMédio	
			mm	mm	mm	mm	mm
10	11,0	10	46,06	24,39	24,30	24,35	0,09
11	11,0	11	45,82	24,24	24,53	24,39	0,29
12	11,0	12	46,14	24,42	24,41	24,42	0,01
13	11,0	13	45,81	24,34	24,38	24,36	0,04
14	11,0	14	45,43	23,99	24,53	24,26	0,54
15	11,0	15	45,56	24,42	24,24	24,33	0,18
16	11,0	16	46,19	24,50	24,44	24,47	0,06
17	11,0	17	45,36	24,12	24,17	24,15	0,05
18	11,0	18	46,28	24,31	24,53	24,42	0,22
19	11,0	19	45,67	24,21	24,23	24,22	0,02
20	11,0	20	45,95	24,35	24,32	24,34	0,03
21	11,0	21	45,90	24,28	24,35	24,32	0,07
22	11,0	22	45,40	24,05	24,21	24,13	0,16
23	11,0	23	45,65	24,12	24,17	24,15	0,05
24	11,0	24	45,69	24,32	24,25	24,29	0,07
25	11,0	25	45,95	24,22	24,29	24,26	0,07
26	11,0	26	45,70	23,95	24,20	24,08	0,25
27	11,0	27	45,56	24,24	24,12	24,18	0,12
28	11,0	28	45,58	24,29	24,43	24,36	0,14
29	11,0	29	45,90	23,77	24,14	23,96	0,37
30	11,0	30	45,98	24,27	24,44	24,36	0,17
31	11,0	31	45,82	24,48	24,45	24,47	0,03
32	11,0	32	45,86	24,19	24,19	24,19	0,00
33	11,0	33	46,26	24,30	24,15	24,23	0,15
34	11,0	34	46,25	24,27	24,52	24,40	0,25
35	11,0	35	45,96	24,10	24,38	24,24	0,28
36	11,0	36	45,99	24,30	24,38	24,34	0,08
37	11,0	37	46,01	24,12	24,18	24,15	0,06
38	11,0	38	45,99	24,21	24,30	24,26	0,09
39	11,0	39	45,81	24,08	24,23	24,16	0,15
40	11,0	40	45,96	23,79	24,22	24,01	0,43
41	11,0	41	45,94	24,35	24,30	24,33	0,05
42	11,0	42	46,21	24,29	24,30	24,30	0,01
43	11,0	43	45,76	24,14	24,26	24,20	0,12
44	11,0	44	46,27	24,20	24,67	24,44	0,47
45	11,0	45	47,00	24,37	25,27	24,82	0,90
46	11,0	46	45,73	24,15	24,25	24,20	0,10
47	11,0	47	45,86	24,18	24,27	24,23	0,09
48	11,0	48	45,37	23,91	24,07	23,99	0,16
49	11,0	49	46,22	24,03	24,27	24,15	0,24
50	11,0	50	45,48	23,97	24,21	24,09	0,24
51	11,0	51	45,63	24,21	24,12	24,17	0,09
52	11,0	52	45,72	24,29	24,43	24,36	0,14
53	11,0	53	45,90	24,15	24,32	24,24	0,17
54	11,0	54	45,47	23,87	24,28	24,08	0,41
55	11,0	55	45,66	23,84	24,30	24,07	0,46
56	11,0	56	45,87	24,21	24,23	24,22	0,02
57	11,0	57	45,66	23,97	24,26	24,12	0,29
58	11,0	58	45,80	24,25	24,29	24,27	0,04
59	11,0	59	45,83	24,11	24,15	24,13	0,04
60	11,0	60	45,35	24,01	24,30	24,16	0,29



Nota: Os resultados dos ensaios apenas dizem respeito aos itens ensaiados.  
Este relatório só pode ser reproduzido integral ou parcialmente de acordo com a empresa.

## Anexo 5: Dados da percentagem de Redução de TCA da Semana 4 e Semana 5

Semana 4	Semana 5
30	43,6
28,9	72,5
10,2	66
7,6	84,4
-12,7	100
33,6	53,8
29,1	31,7
31,4	49
22,4	37,5
9,1	44,4
30,2	61,2
32,3	38,3
54,3	34,8
-37,5	68,8
3	44,4
30,1	64
-4,5	50,8
-6,2	41,7
2,1	65,6
30	100